

文章编号: 1004-0609(2003)05-1297-05

Bi-Ni 合金膜在有机溶剂中的电沉积制备^①

李高仁, 童叶翔, 刘冠昆

(中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要: 利用循环伏安法和恒电位电解法探讨了室温条件下 LiClO_4 -二甲基亚砜(DMSO) 体系中 Bi-Ni 合金膜的电化学制备; 利用 SEM, EDS 和 XRD 分析了沉积膜的微观表面形貌, 组成和相结构; 研究了沉积电位、电流密度、主盐浓度以及 NiCl_2 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度比对沉积膜质量的影响。实验结果表明: 在 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ - NiCl_2 - LiClO_4 -DMSO 体系中, 控制恰当的体系组成和沉积条件, 可得到表面均匀、附着力强、有金属光泽的灰色非晶态 Bi-Ni 合金膜, 其中 Ni 的质量分数可达 1.82%~38.08%, 合金膜在 268 °C 热处理 1 h 后, 可形成晶态的 Bi-Ni 合金相。

关键词: Bi; Bi-Ni 合金膜; 电沉积; DMSO

中图分类号: O 641.4

文献标识码: A

GMR 和 CMR 材料中的铋有较高的磁阻效应。铋的大磁阻效应是由于它具有特殊的电子结构, 它在 L 导带和 T 空穴带间有一个小的能量重叠(约 38 meV), 小的有效质量(在键边缘, $m_e = 0.002 m_0$) 以及高迁移率, 为此, 铋通常被用于量子阱和量子线几何学研究^[1]。同时, 由于铋是一个半金属元素, 它具有一些特殊的性质, 例如, 半金属铋的费米波长是 40 nm, 而大多数金属只有零点几纳米^[2]。在 4.2 K 时铋里面载体的平均自由程是几微米, 这比大多数金属要大许多。以铋为基础的合金系统有很长的弛豫时间, 在室温下其值要大于 10 000 s。由于它在光电子、热电子、光电化学设备、光选择性与修饰性膜等方面具有很多潜在和实际的应用, Bi 与 VIII 族金属组合的合金制备和表征很久以来一直被关注^[3~7]。在这些合金里面, 将 Bi-Ni 合金应用于光电子化学(PEC) 设备, 前景广阔^[8]。

非晶态合金膜常通过溅射和真空镀膜法来制备, 但是相对于电沉积的方法来说, 其价格非常昂贵, 组成难以控制, 生产过程复杂, 且要求有特殊的设备^[9]。而用电沉积方法来制备金属及其金属间混合物是一个有应用前景的潜在技术, 其最大优点是很容易调节膜的组成。一般来说, 膜的组成可以通过

控制阴极电位和调整主盐的浓度比来改变。沉积速度可以通过控制电流密度或沉积电位来进行。本文作者利用循环伏安法和恒电位电解法探讨了室温条件下在 LiClO_4 -二甲基亚砜(DMSO) 体系中 Bi-Ni 合金膜的电化学制备。

1 实验

将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 控温在 318 K 下真空脱水制得无水 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, 并保存在含 P_2O_5 的干燥器中; 无水 NiCl_2 用 $\text{NiCl}_2(\text{AR})$ 在 345 K 下真空脱水制得, 支持电解质 LiClO_4 (分析纯) 在 453 K 下真空脱水制得^[10]。DMSO(CP) 用 4A 活化分子筛干燥后, 经减压蒸馏提纯处理^[11]。实验采用三电极体系, 工作电极(WE) 为铂电极(99.9%, 0.05 cm^2) 和铜电极(99.9%, 0.08 cm^2), 辅助电极(CE) 为铂片, 参比电极(RE) 使用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极(SCE)。实验在氩气氛下进行测试, 使用 HDV-7C 晶体管恒电位仪, HD-1A 型低频-超低频函数发生器, 3086X-Y 函数记录仪进行电化学测量, 阴极还原产物用 D/MAX-3A X 射线衍射分析确定物相组成, 以 Hitachi-520 扫描电子显微镜及 Oxford SIS300 电子能量色散谱仪(EDS) 分析沉积物的表面形态及组成。

① 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(011215) 和北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室开放课题基金资助项目

收稿日期: 2002-09-12; 修订日期: 2003-12-15

作者简介: 李高仁(1977-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 童叶翔, 教授, 博士; 电话: 020-84110384; E-mail: cestyx@zsu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{NiCl}_2 - \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系的循环伏安曲线

温度为 303 K 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线表明其电位扫描范围为 $-3.40 \sim 1.20 \text{ V}$, 电化学窗口为 4.60 V , 因此满足该实验的要求。图 1 所示是 303 K 时 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线。曲线出现了 2 个阴极还原峰: 第 1 个峰的起峰电位为 -0.18 V , 峰电位为 -0.48 V ; 第 2 个峰的起峰电位为 -0.83 V , 峰电位为 -1.08 V , 相对于实验的前期研究, 在 -0.48 V 下出现的还原峰应为 $\text{Bi}(\text{III})$ 的还原峰, 在 -1.08 V 下出现的还原峰应为 $\text{Ni}(\text{II})$ 的还原峰。

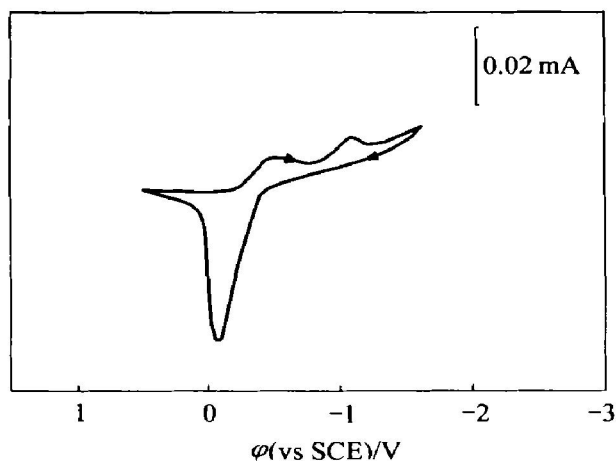


图 1 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系铂电极上的循环伏安曲线图

Fig. 1 Cyclic voltage-current characteristic curve of Pt electrode in $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ system ($T = 303 \text{ K}$, $S = 0.05 \text{ cm}^2$, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

图 2 所示为 303 K 时 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线。曲线中也出现了 2 个阴极还原峰: 第 1 个峰的起峰电位和峰电位分别为 -0.26 V , -0.57 V ; 第 2 个峰的起峰电位和峰电位分别为 -0.81 V , -1.53 V 。对照图 1, 可以看出, 在铜电极上的循环伏安曲线中第 1 个峰的起峰电位比在铂电极上的第 1 个峰的起峰电位有

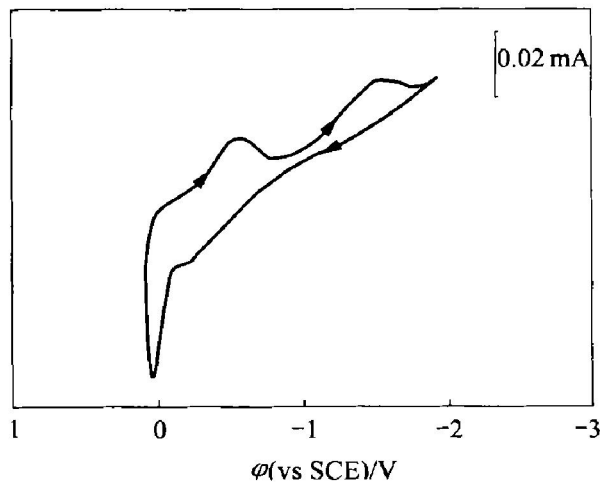


图 2 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系铜电极上的循环伏安曲线图

Fig. 2 Cyclic voltage-current characteristic curve of Cu electrode in $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ system ($T = 303 \text{ K}$, $S = 0.08 \text{ cm}^2$, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

所负移, 同时在铜电极上的循环伏安曲线中第 2 个峰的起峰电位比在铂电极上第 2 个峰的起峰电位有所正移, 这结果表明铜电极可诱导 $\text{Bi}(\text{III})$ 和 $\text{Ni}(\text{II})$ 的共沉积。

2.2 Bi-Ni 合金膜的电沉积及电沉积参数的影响

303 K 时在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 -$

$0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系中, 用纯铜片 ($S = 2.5 \text{ cm}^2$) 作阴极, 选取沉积电位在 $-1.10 \sim -1.60 \text{ V}$ 之间进行恒电位电解 10 min, 实验所得的沉积膜用 EDS 分析其组成, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 随着沉积电位的负移, Ni 在沉积膜中的组成先逐渐增大而后又逐渐减少。这可能是由于沉积电位的负移, $\text{Ni}(\text{II})$ 的电还原速率逐渐增大, 但是浓差极化也是逐渐增大的, 以至当沉积电位小于 -1.50 V 时, $\text{Ni}(\text{II})$ 的电还原速率被浓差极化所控制。

沉积膜的表面颜色和形态与沉积电位和膜中 Ni 的含量有关: 假如沉积电位为 $-0.85 \sim -1.90 \text{ V}$, 所获得的沉积膜表面是光滑和银灰色的; 当沉积电位负于 -1.90 V 时, 沉积膜的表面是粗糙的, 这可能是由于严重的浓差极化所导致。在实验过程中发现最好的沉积电位为 $-1.00 \sim -1.60 \text{ V}$ 。

表 1 Cu 电极上 Bi-Ni 合金膜的组成和形态
Table 1 Composition and morphology of Bi-Ni alloy films on Cu electrode

$\varphi_{(\text{vs SCE})}$ V	Time/ min	$w / \%$		Morphology of deposits
		Ni	Bi	
- 1.60	10	22.12	77.88	Gray-black, uniform, adhesive, metallic luster alloy films
- 1.50	10	26.08	73.92	Gray-black, uniform, adhesive, metallic luster alloy films
- 1.40	10	23.68	76.32	Deep gray, smooth, adhesive, metallic luster alloy films
- 1.30	10	16.22	83.78	Gray, smooth, adhesive, metallic luster alloy films
- 1.20	10	4.66	95.34	Gray-white, smooth, adhesive, metallic luster alloy films
- 1.10	10	1.82	98.18	Gray-white, smooth, adhesive, metallic luster alloy films

沉积膜的表面颜色和形态也与电流密度有关。假如电流密度低于 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 所获得的合金表面光滑、有金属光泽。电流密度对合金膜中 Ni 含量的影响如图 3 所示。可见, 当电流密度为 $5.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 合金膜中 Ni 的含量达到最大值 36.78%。图 4 所示为溶液中 NiCl_2 的浓度对沉积膜中 Ni 含量的影响。从图 4 可以看出, 当 $c(\text{NiCl}_2) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有一个最高峰, 即沉积膜中 Ni 含量达到最大值, 这可能是由于在低浓度范围内随着 $c(\text{Ni}(\text{II}))$ 增大, $\varphi_{\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}}$ 也逐渐正移, 从而导致合金膜中 Ni 含量增加。然而当 Ni(II) 在较高浓度范围内, NiCl_2 和 DMSO 所形成的配合物的结构稳定性有一定的变化, 结果使得 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DMSO})_n]$ ($n = 1 \sim 6$) 放电更困难^[12]。

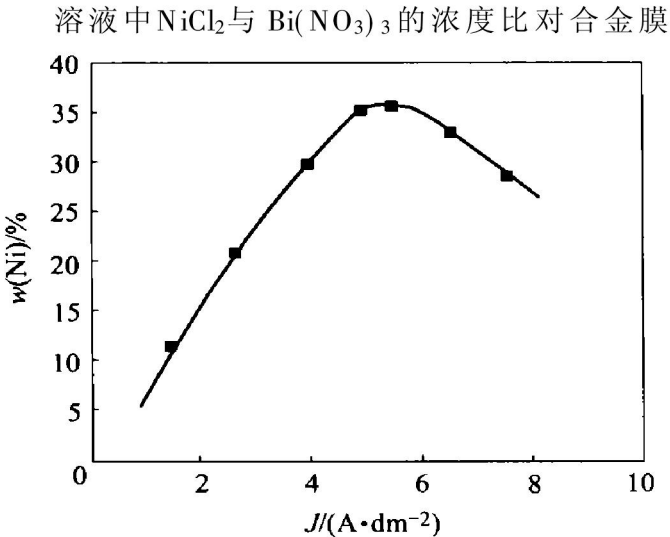


图 3 电流密度对合金膜中 Ni 含量的影响
Fig. 3 Effect of current density on Ni content in deposit

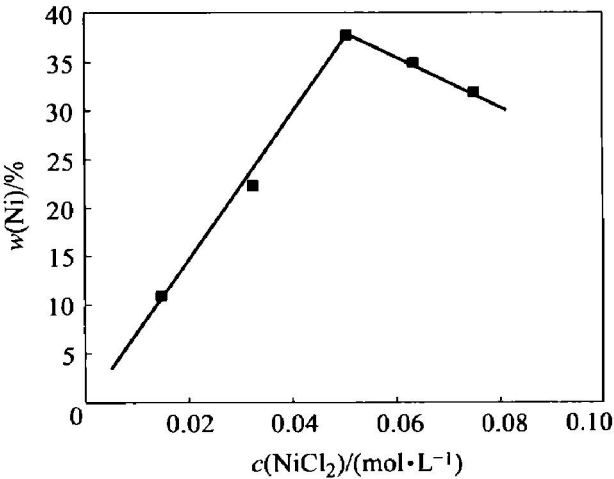


图 4 溶液中 NiCl_2 浓度对合金膜中 Ni 含量的影响
Fig. 4 Effect of NiCl_2 concentration on Ni content in deposit

中 Ni 含量的相互关系如图 5 所示。从图 5 可以看出, 溶液中 NiCl_2 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度比对合金膜中 Ni 含量的影响很小。

图 6 所示是沉积电位为 -1.40 V , 沉积时间为 10 min 时所得沉积膜的扫描电镜图, 膜厚度为 $2 \mu\text{m}$, 表面有金属光泽。用于光磁记忆材料和修饰膜的 Bi-Ni 合金膜厚度大约为 $0.5 \mu\text{m}$, 这种膜可以通过缩短沉积时间来获得。

2.3 Bi-Ni 合金膜的相分析

所得到沉积膜的 X 射线衍射峰在 $2\theta = 0 \sim 80^\circ$ 范围内进行观察, 没有发现任何衍射峰, 说明所得的沉积膜是非晶态的。图 7 所示为所得的 Bi-Ni 合

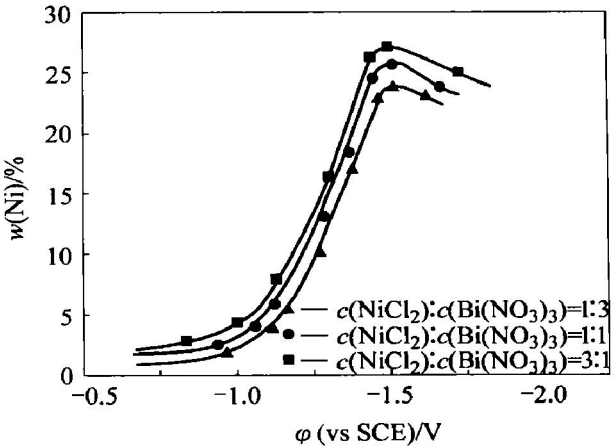


图 5 NiCl_2 与 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度比
对合金膜中 Ni 含量的影响
Fig. 5 Effect of ratio of $c(\text{NiCl}_2)$
to $c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3)$ on Ni content in deposit

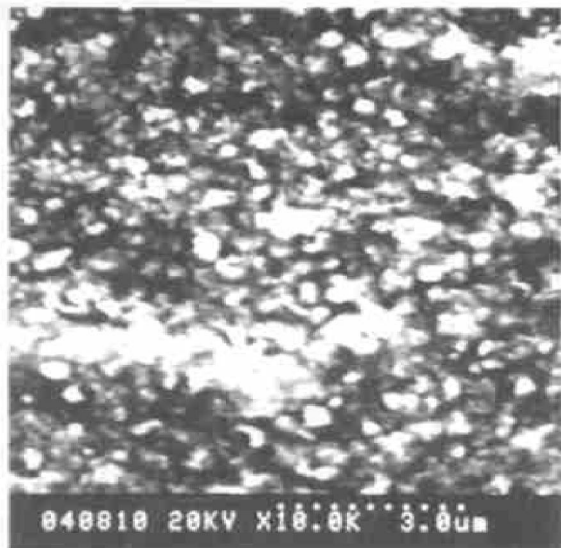


图 6 所得沉积膜的扫描电镜图
Fig. 6 SEM image of alloy film

金膜的 TG 和 DSC 曲线。从 TG 曲线中可以看出, 在 300 °C 以前沉积膜质量损失为 0.37%, 这可能是沉积膜所附着的溶剂挥发造成的, 表明合金膜没有发生分解。从 DSC 曲线可以看出, M_{watts} 值在 152 °C 时就开始发生变化, 在 225 ~ 260 °C 间有一个峰, 因此, 可以推断出合金膜在 152 °C 开始发生晶化, 合金化过程发生在 225 ~ 260 °C。

所制备的合金膜在 268 °C 进行热处理 1 h 后, 再通过 XRD 和 SEM 进行分析。其中合金膜的 X 射线衍射图如图 8 所示, 相应的 d 值分别为 2.489 9, 2.160 1, 1.809 0 和 1.522 6 nm 所对应的峰为 Bi 相, d 值为 3.053 7 nm 所对应的峰为 Bi_2NiO_9 相, d 值分别为 2.797 9 和 1.891 5 nm 所对

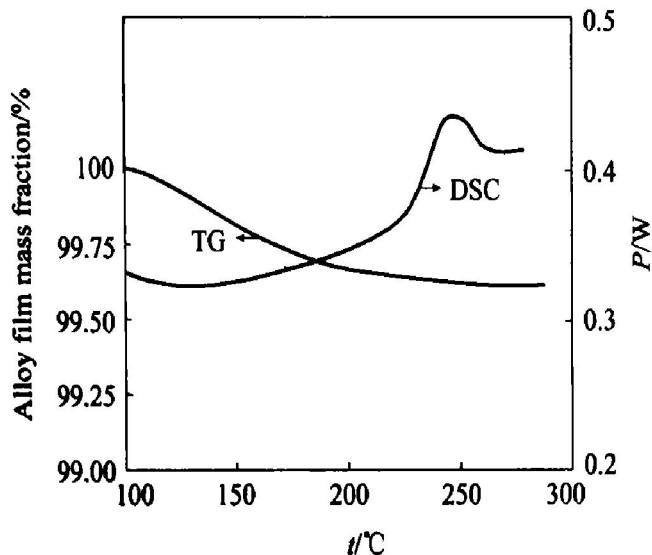


图 7 沉积膜 Bi(76.32%)-Ni(23.68%) 的
TG 和 DSC 曲线

Fig. 7 TG and DSC curves of deposited film
Bi(76.32%)-Ni(23.68%)

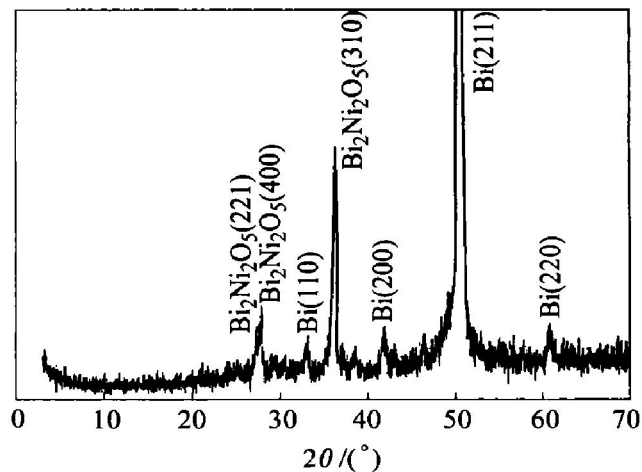


图 8 沉积膜 Bi(76.32%)-Ni(23.68%) 在 268 °C
热处理 1 h 后的 X 射线衍射图

Fig. 8 XRD pattern of deposited
film Bi(76.32%)-Ni(23.68%) after
heat treatment at 268 °C for 1 h

应的峰为 BiNi 相。所以合金膜在 268 °C 进行热处理后形成稳定的 BiNi 合金相, 同时, BiNi 相的表面部分在 268 °C 时有可能被部分氧化, 从而形成 Bi_2NiO_9 相。晶化后的合金膜致密, 带有金属光泽, 表面为灰白色, 并且附着力更强。图 9 所示为在 268 °C 进行热处理后合金膜的扫描电镜图。

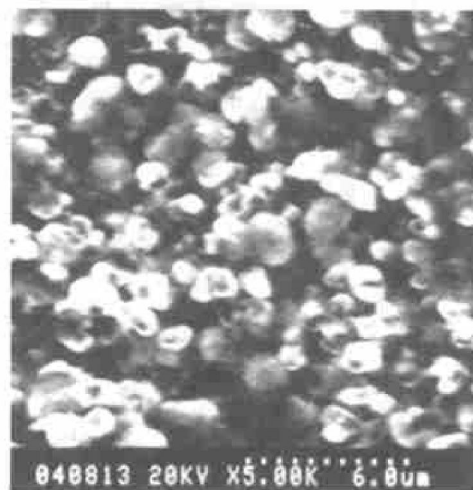


图 9 沉积膜 Bi(76.32%)-Ni(23.68%) 在 268 °C
热处理 1 h 后的扫描电镜图

Fig. 9 SEM image of
deposited film Bi(76.32%)-Ni(23.68%)
after heat treatment at 268 °C for 1 h

3 结论

1) 在 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系中, 当沉

积电位控制在 $-1.00 \sim -1.60$ V 时, 可得到表面致密、均匀、附着力强和有金属光泽的合金膜, 其 Ni 最高含量可达 38.08%。

2) 制备所得到的合金膜是非晶态的, 但是在 268°C 进行热处理 1 h 后, 可形成稳定的 Bi-Ni 合金相, 其附着力更强。

REFERENCES

- [1] Sunglae C, Junki K Y L, Olafsenc I, et al. Large magnetoresistance in post-annealed polycrystalline and epitaxial Bi thin films [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 239: 201 - 203.
- [2] Hwa H J, Lee J T, Ray C C, et al. Long magnetic relaxation time of Fe-Bi spin-glass system [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 226 - 230: 502 - 504.
- [3] Landa A, Wynblatt P, Girshick A, et al. Development of finnis-sinclair type potentials for the Pb-Bi-Ni system-II. Application to surface co-segregation [J]. Acta Materialia, 1999, 47(8): 2477 - 2484.
- [4] Bodak O, Stepien D J, Galdecka E. Phase equilibria in the ternary systems Pr-Fe-Bi and Sm-Fe-Bi [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 298: 195 - 197.
- [5] Zeng L M, Franzen, Hugo F. Crystal structure of a new compound Bi_2NdNi [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 266: 155 - 157.
- [6] Prasad N V, Kumar G S. Magnetic and magnetoelectric measurements on rare earth substituted five layered $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ compound [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2002, 13: 349 - 356.
- [7] Adachia N, Nakao K, Okuda T. Magnetic field dependence of the magneto-optical effect in $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet film [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1995, 148: 277 - 278.
- [8] Yuzuru M Z, Tsuyoshi K T. Preparation of Bi_2Te_3 films by electrodeposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229: 542 - 546.
- [9] Killedar V V, Katore S N, Bhosale C H. Preparation and characterization of electrodeposited Bi_2S_3 thin films prepared from non-aqueous media [J]. Material Chemistry and Physics, 2000, 64: 166 - 169.
- [10] 中山大学. 稀土元素物理化学常数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978. 116.
Zhongshan University. Physical Chemistry Constant of Rare Earth[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978. 116.
- [11] Janz G J, Tomkins R P T. Nonaqueous Electrolytes Handbook[M]. Vol. 2. New York and London: Academic Press, 1973. 129.
- [12] TONG Yexiang, KANG Beisheng, LIU Guankun. Electrochemical and kinetic behavior of Ni(II) ion in DMF [J]. Rare Metals, 1999, 18(2): 134.

Preparation of Bi-Ni alloy films by electrodeposition in organic bath

LI Gaoren, TONG Yexiang, LIU Guankun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The cyclic voltammetry and potentiostatic electrolysis were used to investigate the preparation of Bi-Ni alloy films in $\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$ system. The effects of several factors including the potential and current density of deposition, concentrations of main salts and the concentration ratio of NiCl_2 to $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ were studied. The results indicate that Bi-Ni alloy films containing Ni 1.82% - 38.08% is prepared in $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-NiCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$ system by controlling the system composition and deposition conditions, which is gray, uniform, metallic luster and adheres firmly to the copper substrates. After heat treatment to deposited film at 268°C for 1 h, the alloy phase of Bi-Ni can be found in XRD pattern.

Key words: bismuth; Bi-Ni alloy films; electrodeposition; DMSO

(编辑 龙怀中)