

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0448-03

二甲基亚砷溶剂中 Y-Ni 合金膜的制备^①

童叶翔, 刘冠昆, 何 山, 王 宇
(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研究了室温下在二甲基亚砷溶剂(DMSO)中 Y-Ni 功能合金膜的电沉积制备。结果表明, 在 $\text{YCl}_3(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ - $\text{NiCl}_2(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ -DMSO 溶液中, 控制电位在 $-1.15 \sim -2.50 \text{ V}$ 范围内进行恒电位电解, 可得到有金属光泽、附着力强的银灰色非晶态 Y-Ni 合金膜, 厚度约为 $1.4 \mu\text{m}$ 。Y-Ni 合金膜中 Y 的含量在 $3.5\% \sim 80\%$ 范围内随阴极电位的负移而增加。

[关键词] Y-Ni 合金膜; 电沉积; 有机溶剂

[中图分类号] TQ 503

[文献标识码] A

稀土-铁族合金膜作为良好的功能材料, 目前主要通过溅射及真空镀膜法进行生产, 但在生产过程中都有着代价昂贵及需要特殊的设备问题, 相比之下, 电沉积法制备稀土合金膜却有着许多优势^[1]。在高温熔盐^[2~4]、低温熔盐^[5]以及非水有机溶剂^[6~10]中制备稀土及其合金膜已有报道。本文研究在 YCl_3 - NiCl_2 -二甲基亚砷(DMSO)体系中制备 Y-Ni 合金膜的条件, 并制备有金属光泽的银灰色 Y-Ni 稀土合金膜。

1 实验

无水 YCl_3 系用 Y_2O_3 ($\geq 99.99\%$) 与 NH_4Cl (AR 级) 反应制得, NiCl_2 (AR 级) 经 80°C 真空脱水, DMSO (AR 级) 经用 0.4 nm 活化分子筛干燥和减压蒸馏处理。

实验采用三电极体系, 工作电极为 Pt (99.9% , 0.05 cm^2) 和 Cu (99.9% , 0.05 cm^2), 辅助电极为 Pt 片, 参比电极为用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极, 文中所用的电势均是相对于 SCE 的电势。实验在 Ar 气氛下进行。使用 HD-1A 型低频-超低频函数发生器、HDV-7C 晶体管恒电位仪、3086X-Y 函数记录仪进行电化学测量。阴极还原产物用 MAX-3A X 射线衍射分析仪 (XRD) 确定物相组成, 以 Oforx S-520 电子扫描显微镜及能谱仪 (EDAX) 分析合金的形态及组成, 溶液中 YCl_3 和 NiCl_2 含量用 EDTA 络合滴定法测定。

2 结果与讨论

稀土及其合金膜的电沉积不仅与沉积电位有关, 而且也与电解质溶液的浓度、温度等条件有关。实验中, 沉积电位的选择由循环伏安曲线确定。

2.1 Y(III) 在 Pt 电极上的 CV 曲线

图 1 显示 Pt 电极在 $\text{YCl}_3(0.010 \text{ mol/L})$ - $\text{NiCl}_2(0.010 \text{ mol/L})$ -DMSO 溶液中的循环伏安行为, 此溶液中金属离子在 Pt 阴极的析出电位为 -1.50 V 和 -2.30 V , 有明显的金属沉积电流平台。在 $\text{NiCl}_2(0.010 \text{ mol/L})$ -DMSO 溶液中用 Pt 电极测得 Ni(II) 的析出电位为 -1.55 V (vs SCE), 此乃由于 DMSO 具有较强的配位能力, Ni(II) 在溶液中是以溶剂化离子 $[\text{Ni}(\text{II})(\text{DMSO})_n]$ 形式存在^[11], 在还原过程中有较大的超电势。在 $\text{YCl}_3(0.010 \text{ mol/L})$ -DMSO 溶液中用 Pt 电极测得 Y(III) 的析出电位为 -2.85 V (vs SCE)^[12]。对比 Ni(II) 和 Y(III) 在 DMSO 溶液中的析出电位, 可认为在 $\text{YCl}_3(0.010 \text{ mol/L})$ - $\text{NiCl}_2(0.010 \text{ mol/L})$ -DMSO 溶液中首先沉积出来的应是金属 Ni。 -2.30 V 的还原电位正于 Y(III) 的析出电位约 0.5 V , 可认为 Ni(II) 在还原过程中存在着较大的诱导效应, 从而达到两种金属共沉积的目的, 故 -2.30 V 的还原峰归属为 Ni-Y 的共沉积。

2.2 Y(III) 在 Cu 电极上的 CV 曲线

图 2 表示上述电解液在铜电极上的循环伏安曲

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(960002)

[收稿日期] 1999-07-06; 修订日期: 1999-09-16

[作者简介] 童叶翔(1963-), 男, 博士, 副教授。

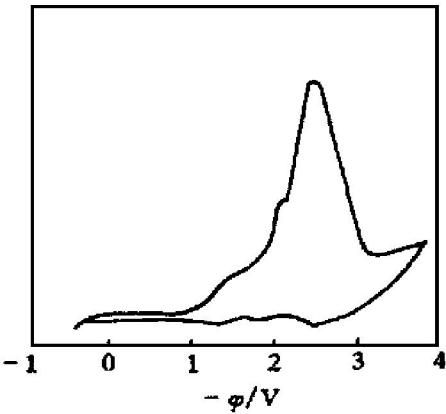


图 1 Pt 电极在 YCl_3 (0.010 mol/L)- NiCl_2 (0.010 mol/L)-DMSO 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Voltammogram of Ni(II) and Y(III) on Pt electrode in YCl_3 (0.010 mol/L)- NiCl_2 (0.010 mol/L)-DMSO
(Pt electrode $A = 0.05 \text{ cm}^2$, $\text{U} = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

线, $\text{Ni} \cdot \text{Y}$ 在 Cu 电极上的析出电位与在 Pt 阴极上有差别, 这是由于同种金属离子在不同阴极材料上具有不同的析出电位^[9], 阴极波的起峰电位与峰电位相差较大, 表明阴极还原过程是一个较复杂的电化学不可逆过程。主要是由于 Y(III) 和 Ni(II) 在 DMSO 溶液中是以溶剂化离子形式存在的, 在沉积过程中表现出较大的浓差极化和超电势; 而且 YCl_3 和 NiCl_2 在 DMSO 中的溶解度不大, 溶液的电导率较低, 从而导致电化学极化的缘故。实验表明 $\text{Ni} \cdot \text{Y}$ 在 Cu 电极上比在 Pt 电极上更容易发生共沉积, 且

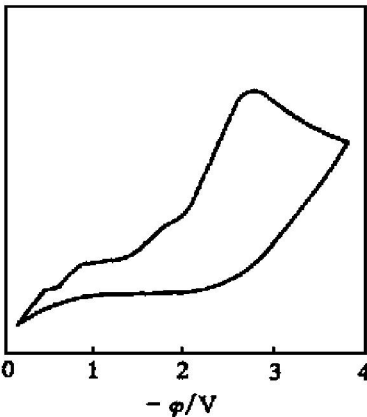


图 2 Cu 电极在 YCl_3 (0.010 mol/L)- NiCl_2 (0.010 mol/L)-DMSO 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Voltammogram of Ni(II) and Y(III) on Cu electrode in YCl_3 (0.010 mol/L)- NiCl_2 (0.010 mol/L)-DMSO
(Cu electrode $A = 0.05 \text{ cm}^2$, $\text{U} = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

沉积层的质量也更好。

一般说来, 水在稀土及其合金的沉积中是有害的。由于析氢将会导致稀土无法从阴极表面上沉积出来。但实验表明微量水所导致的析氢对 Y-Ni 的共沉积影响不大, 在 Pt 或 Cu 阴极上仍可制备出质量较好的沉积层来。微量水在 DMSO 中对 Y-Ni 的共沉积过程所起的作用是十分有趣的。当控制溶液中的水量在 0.1% 以下时, 水对 Y-Ni 的共沉积反而有好处, 这可能是由于微量水的存在可以消除溶液中溶解氧的影响^[10], 从而使 Y-Ni 在阴极的共沉积更易于进行。但若溶液中的水含量超过控制范围, 则会导致沉积过程中 Y-Ni 沉积层质量明显恶化, 甚至阴极表面无法得到沉积层。

2.3 恒电位电解

根据 YCl_3 (0.10 mol/L)- NiCl_2 (0.10 mol/L)-DMSO 溶液在 Cu 阴极上的循环伏安曲线, 选取不同阴极电位下恒电位电解 1 h, 得到的 Y-Ni 沉积膜中具有不同 Y 的含量, 其组成及形貌见表 1。从表 1 可见, 沉积膜中 Y 含量随阴极电位负移而增加。EDAX 结果表明: 当沉积层中 Y 的含量小于 50% 时, 所获得的 Y-Ni 沉积膜外观呈灰色, 光亮致密且附着力强; 当沉积层中 Y 的含量超过 50% 时, Y-Ni 沉积膜外观呈黑色, 较疏松且附着力差。在本实验条件下, 恒电位电解时电位应控制在 -1.90 V 内进行, 可得到有金属光泽的银灰色 Y-Ni 合金膜。X 射线衍射结果表明合金薄膜呈非晶态, 经 EDAX 截面分析, 沉积膜的厚度约为 $1.4 \text{ }\mu\text{m}$ 。

表 1 不同阴极电位下 Y-Ni 沉积膜的组成和形貌

Table 1 Composition and morphology of Y-Ni deposited film at different cathode potential

φ/V	$w(\text{Y})/\%$	$w(\text{Ni})/\%$	Morphology	Appearance
- 1.15	3.55	96.45	Amorphism	Grey, brightness, compactness, strong adherence
- 1.20	17.50	82.50	Amorphism	Grey, brightness, compactness, strong adherence
- 1.90	52.60	47.45	Amorphism	Dark grey, brightness, compactness, strong adherence
- 2.20	66.40	33.60	Amorphism	Black, compactness, poor adherence
- 2.50	81.20	18.80	Amorphism	Black, looseness

非晶态合金是近年来得到迅速发展、应用前景宽广、技术潜力很大的新材料, 非晶态稀土合金的抗拉强度、硬度、耐蚀性和磁性明显优于晶态合金, 在有机非质子溶剂中研究非晶态稀土-铁族合金的电沉积, 是制备稀土功能薄膜材料的一种有理论意义和实用价值的新方法。

[REFERENCES]

- [1] YANG Qir-qin(杨绮琴) and TONG Yexiang(童叶翔). 电化学方法制备稀土材料及稀土在电化学中的应用 [J]. Electrochemistry(电化学), 1998, 4(2): 111.
- [2] TONG Yexiang(童叶翔), LIU Guankun(刘冠昆), YANG Qir-qin(杨绮琴), et al. 钇-钕-铜三元合金在熔融氟-氧化物中的电解制备 [J]. J Rare Earths(中国稀土学报), 1995, 13(4): 271.
- [3] LIU Guankun, TONG Yexiang, YANG Qir-qin, et al. Electroreduction of Yb(III) on nickel cathode in molten chloride [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8(3): 516.
- [4] LIU Guankun(刘冠昆), TONG Yexiang(童叶翔), HONG Huichan(洪惠婵), et al. 氯化物熔体中镱铜中间合金的形成和电解制备 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(4): 663.
- [5] SHA Lichang(沙励嫦), YANG Qir-qin(杨绮琴), LIU Guankun(刘冠昆), et al. 尿素-NaBr-KBr 熔体中 Tb-Co 电沉积研究 [J]. Rare Earth(稀土), 1997, 18(1): 18.
- [6] LIU Guankun(刘冠昆), TONG Yexiang(童叶翔), LIU Jianping(刘建平), et al. 有机溶剂中电沉积稀土合金 [J]. J Rare Earths(中国稀土学报), 1998, 16(8): 857.
- [7] Sato Y, Tamazawa T, Takshsshi M, et al. Electrolytic preparation of Sm-Co thin films and their magnetic properties [J]. Plating and Surface Finishing, 1993(3): 72.
- [8] Matsada Y, Fujii T, Yoshimoto N, et al. Pulsed electrodeposition of Dy-Fe [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 193: 23.
- [9] Kumbhar P P and Lokhande C D. Electrodeposition of yttrium from a nonaqueous bath [J]. Metal Finishing, 1995, 4: 28.
- [10] GUAN Fuyun(关福玉) and GAO Xiaoxia(高小霞). 稀土在丙酮介质中的伏安行为 [J]. J Rare Earths(中国稀土学报), 1990, 8(2): 166.
- [11] TONG Yexiang(童叶翔), KANG Beisheng(康北笙), LIU Guankun(刘冠昆), et al. Electrochemical and kinetic behavior of Ni(II) ion in DMF [J]. Rare Metals(稀有金属), 1999, 18(2): 133.
- [12] HE Shan(何山), LIU Guankun(刘冠昆), TONG Yexiang(童叶翔), et al. DMSO 中 Y-Co 合金膜的电化学制备 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报), 1998, 37(5): 131.

Preparation for Y-Ni alloy film in dimethylsulfoxide electrolyte solution

TONG Yexiang, LIU Guankun, HE Shan, WANG Yu

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Zhongshan University, Guangzhou 510275, P. R. China)

[Abstract] The electrodeposition of Y-Ni alloy film from dimethylsulfoxide (DMSO) electrolyte solution was investigated using cyclic voltammetry and potentiostatic technique. The cyclic voltammograms of Pt and Cu electrodes in $\text{YCl}_3(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ - $\text{NiCl}_2(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ -DMSO were measured, which indicate that the Y-Ni alloy can be electrodeposited. The Y-Ni film on Cu electrode was obtained by potentiostatic electrolysis at $-1.15 \sim -2.50 \text{ V}$ (vs SCE). The Y-Ni film is amorphous, Y content is in the range of 3.5% ~ 80% and thickness is about 1.4 μm analyzed by EDAX and XRD. The Y content in deposited film increases with the shift of cathode potential to negative direction.

[Key words] Y-Ni alloy film; electrodeposition; dimethylsulfoxide

(编辑 吴家泉)