

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0919- 07

# 在二甲亚砜中 $\text{La-Ni-Co}$ 合金膜的电化学制备<sup>①</sup>

袁定胜, 刘冠昆, 童叶翔

(中山大学 化学与化学工程学院, 广州 510275)

**[摘要]** 研究了二甲亚砜(DMSO)中  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  在 Pt, Cu 和 Ni 电极上的电化学行为。结果表明,  $\text{Ni}^{2+}$  在 Pt 电极上一步不可逆还原为  $\text{Ni}(0)$ ,  $\text{La}^{3+}$  在 Pt 电极上表现为准可逆电极过程。在 298 K 时, 利用循环伏安法测定  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NiCl}_2\text{-}0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{LiCl}$  DMSO 溶液中  $\text{Ni}^{2+}$  的扩散系数、传递系数分别为  $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  和 0.16; 利用计时电流法测定  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{LaCl}_3\text{-}0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{LiCl}$  DMSO 溶液中  $\text{La}^{3+}$  的扩散系数为  $3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。在铜电极上于  $-2.250 \sim -2.650 \text{ V}$  (vs SCE) 下恒电位电解, 可获得粘附性好、有金属光泽的  $\text{La-Ni-Co}$  合金均匀沉积膜, 其中 La 的含量可达 10.19% ~ 24.10%。在铜电极上于  $0.5 \sim 0.8 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$  下恒电流电解, 同样可获得粘附性较好、呈深黑色的  $\text{La-Ni-Co}$  合金均匀沉积膜。

**[关键词]** 镧; 电沉积; DMSO;  $\text{La-Ni-Co}$  合金; 扩散系数; 传递系数

**[中图分类号]** O 614.33; TG 153.1

**[文献标识码]** A

稀土及其合金具有磁、光、电、贮氢等特殊性能, 被广泛应用于各种功能材料中, 其中  $\text{La-Ni}$  合金主要用于贮氢材料。关于镧镍贮氢材料的报道也最多, 近年来发展到向  $\text{La-Ni}$  合金中掺入金属如 Co, Fe, Mn, Cu, Al, Cr 等和非金属如 B, Si 等, 用以改善合金的贮氢性能和导电性能。日本研究人员 1998 年报道了合金  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$  贮氢的最佳条件<sup>[1]</sup>; 另有学者报道有关合金  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  催化  $\text{KBH}_4$  水解的研究<sup>[2]</sup>。由于稀土金属的活泼性, 其在水溶液中的电化学沉积很困难, 洪惠婵, 杨绮琴和刘冠昆在 80 年代已成功于高温熔盐体系中制备出  $\text{La-Ni}$  合金<sup>[3]</sup>, 但电解需在高温下完成, 设备易腐蚀, 耗能; 90 年代中期发展到低温熔盐, 但还需 403K 左右; 近年来开展在室温条件下有机溶剂中电沉积制备稀土及其合金的研究<sup>[4]</sup>。本文作者研究了室温下在有机溶剂二甲基亚砜(DMSO)中电沉积  $\text{La-Ni-Co}$  合金, 测定了相关的动力学数据。研究表明: 室温下在有机溶剂 DMSO 中, 在铜电极上于  $-2.250 \sim -2.650 \text{ V}$  (vs SCE) 下恒电位电解, 可得沉积形态良好的非晶态  $\text{La-Ni-Co}$  合金膜。当体系中的镧、镍和钴离子比控制在 1:4:4 时, 可以沉积出 La: Ni: Co(原子比)为 1:4:4 合金。

## 1 实验

无水  $\text{LaCl}_3$  是用  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%) 与盐酸(AR)

反应得到  $\text{LaCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  后, 再控温在 393 K 下, 真空脱水制得<sup>[5, 6]</sup>。 $\text{NiCl}_2(\text{AR})$  和  $\text{CoCl}_2(\text{AR})$  经真空脱水处理。DMSO 用 0.4 nm 活化分子筛干燥后, 经减压蒸馏提纯处理<sup>[7]</sup>。实验采用三电极体系, 工作电极(WE)为 Pt (99.9%,  $0.05 \text{ cm}^2$ )、Cu (99.9%,  $0.08 \text{ cm}^2$ ) 和 Ni 电极(99.9%,  $0.12 \text{ cm}^2$ ), 辅助电极(CE)为 Pt 片, 参比电极(RE)使用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极(SCE), 本文中出现的电势均是相对该参比电极的电势。实验在 Ar 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构成, 以 Hitachi S-520 扫描电子显微镜及 Oxford ISIS 300 能量色散谱仪分析沉积物的表面形态及组成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 DMSO 中 $\text{Ni}^{2+}$ 的电化学行为研究

#### 2.1.1 DMSO 中 $\text{Ni}^{2+}$ 的循环伏安曲线

在 DMSO 中加入支持电解质 LiCl, 以 Pt 为研究电极, 测定其循环伏安曲线, 结果如图 1(a) 所示。负向扫描时阴极极限为  $-3.350 \text{ V}$ , 正向扫描时阳极极限为  $+0.884 \text{ V}$ , 该体系的电化学窗口完全满足本实验的要求。图 1 中的曲线 2 为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

① [基金项目] 广东省自然科学基金资助项目(970002)

[收稿日期] 2000- 01- 24; [修订日期] 2000- 03- 21

[作者简介] 袁定胜(1970- ), 男, 博士研究生。

$L^{-1}NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1}LiCl$  DMSO 体系的循环伏安曲线, 在图中出现一个阴极峰, 其起峰电势为  $-1.150 V$ , 峰电势为  $-1.650 V$ ; 与图 1 中的曲线 1 比较认为在峰电势为  $-1.650 V$  下出现的还原峰对应于  $Ni^{2+}$  的还原, 即为  $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$ 。当进行正向扫描时, 在  $-0.65 V$  出现一很弱的氧化峰, 这是一个不可逆的过程, 在该电势下是金属镍的溶出。

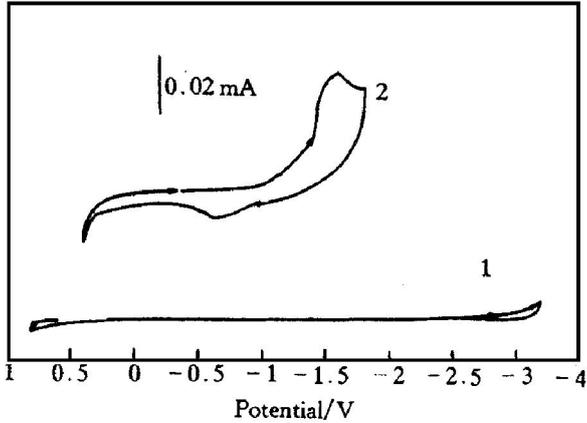


图 1 不同体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线

**Fig. 1** Cyclic voltammograms on Pt electrode (298 K, Pt:  $0.05 cm^2$ ,  $v = 20 mV \cdot s^{-1}$ )  
1— $0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO;  
2— $0.01 mol \cdot L^{-1} NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO

在不同的扫描速率( $v$ )下进行循环伏安曲线的测定, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着  $v$  的增大峰电势向负方向移动。作峰电势  $\varphi_p - \ln v$  图, 得到一条直线, 进一步确证  $Ni^{2+}$  在 Pt 电极上为一步完全不可逆反应。由图 1 中曲线 2 的还原峰可得其半峰电势( $\varphi_{p/2}$ )与峰电势( $\varphi_p$ )之差  $|\varphi_{p/2} - \varphi_p| = 0.150 V$ , 对于完全不可逆反应,  $|\varphi_{p/2} - \varphi_p| = 1.857RT / (\alpha nF)^{[8]}$ , 求得电荷传递系数  $\alpha = 0.16$ 。在 298 K 下的  $I_p = 2.99 \times 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} A c_0^* D_0^{1/2} v^{1/2}$ <sup>[8]</sup>, 其中  $A$  为电极面积,  $D_0$  为扩散系数,  $c_0^*$  为电活性物浓度。由图 2 实验数据, 作  $I_p - v^{1/2}$  图(图 3)为直线, 其斜率  $K = 2.99 \times 10^5 n^{3/2} \alpha^{1/2} A c_0^* D_0^{1/2}$ , 可求得 298 K 时  $0.01 mol \cdot L^{-1} NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO 体系中  $Ni^{2+}$  的扩散系数  $D_0 = 3.6 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$ 。

相同的体系分别在 Cu 电极、Ni 电极上的循环伏安曲线如图 4 所示。从图中可以看出阴极峰的起峰电势和峰电势的位置明显不如在 Pt 电极上清楚, 在 Cu 电极上的起峰电势为  $-1.350 V$ , 在 Ni 电极上的起峰电势为  $-1.050 V$ 。

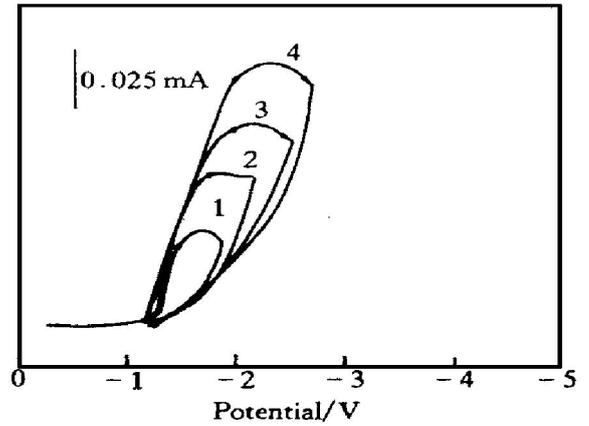


图 2  $0.01 mol \cdot L^{-1} NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO 体系循环伏安曲线

**Fig. 2** Cyclic voltammograms on Pt electrode in  $0.01 mol \cdot L^{-1} NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO system (298 K, Pt:  $0.05 cm^2$ )  
1— $20 mV \cdot s^{-1}$ ; 2— $50 mV \cdot s^{-1}$ ;  
3— $100 mV \cdot s^{-1}$ ; 4— $200 mV \cdot s^{-1}$

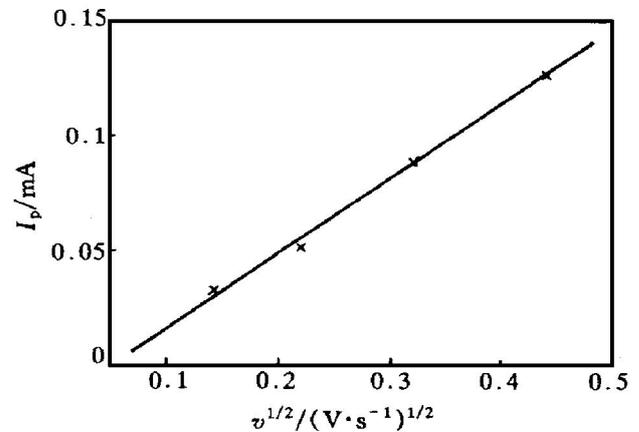


图 3 不同扫描速率下的  $I_p - v^{1/2}$  图

**Fig. 3**  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  curve

### 2.1.2 DMSO 中 $Ni^{2+}$ 的计时电流曲线

为了进一步研究  $Ni^{2+}$  在 DMSO 中的电化行为, 我们进行了计时电流实验。图 5 中曲线 1 表示  $0.01 mol \cdot L^{-1} NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO 体系中  $Ni^{2+}$  于 Pt 电极上的计时电流曲线。电势阶跃后任一瞬间的非稳态扩散电流( $I$ )与时间( $t$ )应符合柯泰尔(Cottrell)方程式<sup>[8]</sup>,  $I = nFAc_0^* (D_0/\pi t)^{1/2}$ , 作  $I - t^{-1/2}$  曲线(如图 6 所示), 从斜率可求出 298 K 时,  $0.01 mol \cdot L^{-1} NiCl_2-0.1 mol \cdot L^{-1} LiCl$  DMSO 体系中  $Ni^{2+}$  的扩散系数  $D_0 = 3.3 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$ , 与用循环伏安法求得的扩散系数基本上接近。图 5 中曲线 2、曲线 3 分别是该体系在 Cu 电极、Ni 电极上的计时电流曲线。

### 2.2 DMSO 中 $La^{3+}$ 的电化学行为研究

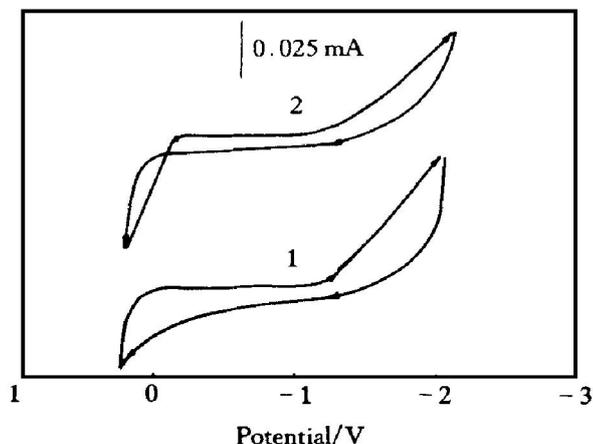


图 4 0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms on Cu and Ni electrodes (298 K,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
1—Cu: 0.08 cm<sup>2</sup>; 2—Ni: 0.12 cm<sup>2</sup>

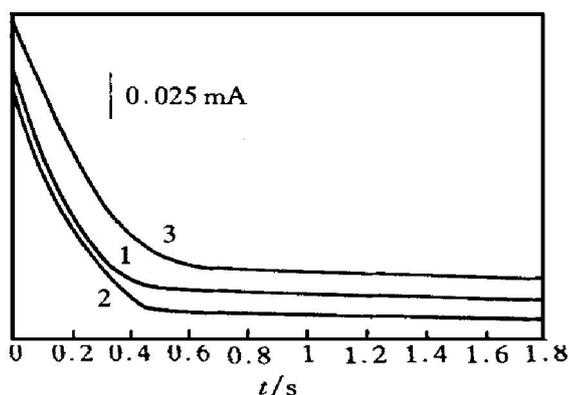


图 5 0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系中 Ni<sup>2+</sup> 在不同电极上的计时电流曲线

Fig. 5 Current-time curves on different electrodes in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO system (-1.500 V)  
1—Pt: 0.05 cm<sup>2</sup>; 2—Cu: 0.08 cm<sup>2</sup>;  
3—Ni: 0.12 cm<sup>2</sup>

### 2.2.1 DMSO 中 La<sup>3+</sup> 的循环伏安曲线

0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系于 Pt 电极上的循环伏安曲线如图 7 所示。从图中可以看出起峰电势为 -1.450 V, 在 4 种不同扫描速率下的曲线均有类似于可逆波的形状,  $|\varphi_{pc} - \varphi_{pa}|$  随着扫描速率增大而增大, 而且  $|\varphi_{pc} - \varphi_{pa}|$  的值均大于 450 mV  $\gg 59/3 \text{ mV}$  (298 K)<sup>[8]</sup>, 说明该波不属于可逆波; 而且峰电势随着扫描速率增大稍有负移, 但作峰电势  $\varphi_p - \ln v$  图, 未发现线性关系, 说明该波也不属于完全不可逆反应; 可以认为该还原反应属于准可逆反应。图 8 中曲线 1、曲线 2 是相同的体系分别在 Cu 电极、Ni 电极上的循环伏安曲线。从图 8 中曲线 1 可以看出 La<sup>3+</sup> 在 Cu 电极上

的起峰电势为 -1.950 V, 起峰电势较在 Pt 电极上的起峰电势明显负移; 而图 8 中曲线 2 表明, La<sup>3+</sup> 在 Ni 电极上起峰电势是 -1.200 V, 起峰电势较 Pt 电极上的起峰电势正移了 0.25 V。

### 2.2.2 DMSO 中 La<sup>3+</sup> 的计时电流曲线

0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系中 La<sup>3+</sup> 于 Pt 电极上的计时电流曲线如图 9 中曲线 1 所示。电势阶跃后任一瞬间的非稳态扩散电流 ( $I$ ) 与时间 ( $t$ ) 应符合柯泰尔 (Cottrell) 方程式<sup>[8]</sup>,  $I = nFAc_0^* (D_0/\pi t)^{1/2}$ , 作  $I-t^{-1/2}$  曲线 (如图 10 所示), 从斜率可求出 298 K 时 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-

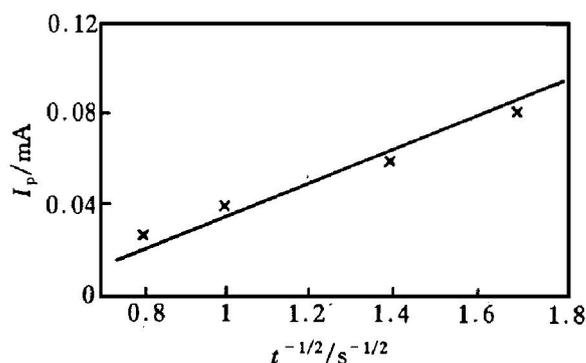


图 6 0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系中 Ni<sup>2+</sup> 的  $I-t^{-1/2}$  曲线

Fig. 6  $I-t^{-1/2}$  curve of potential step of Ni<sup>2+</sup> in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO system

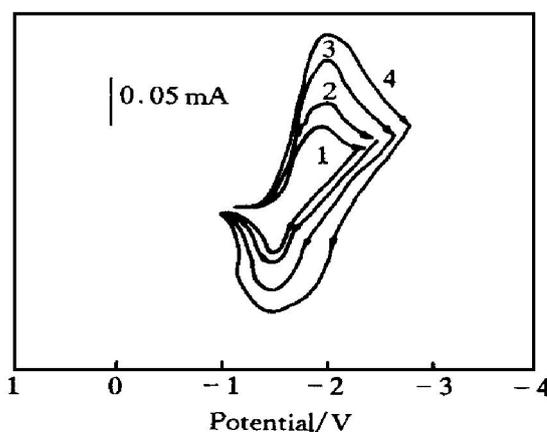


图 7 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms on Pt electrode in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO system (298 K, Pt: 0.05 cm<sup>2</sup>)  
1— $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 2— $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  
3— $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 4— $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

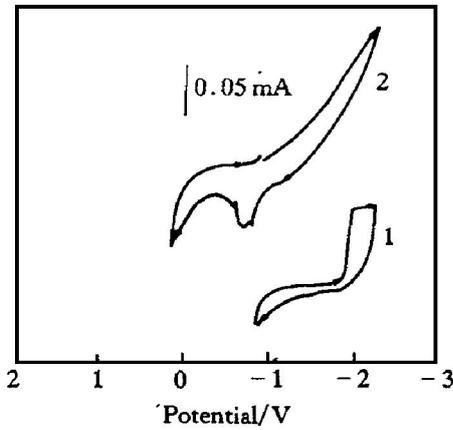


图8 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO 体系的循环伏安曲线

**Fig. 8** Cyclic voltammograms on Cu and Ni electrodes in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> LiCl-DMSO system (298 K,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )  
1—Cu: 0.08 cm<sup>2</sup>; 2—Ni: 0.12 cm<sup>2</sup>

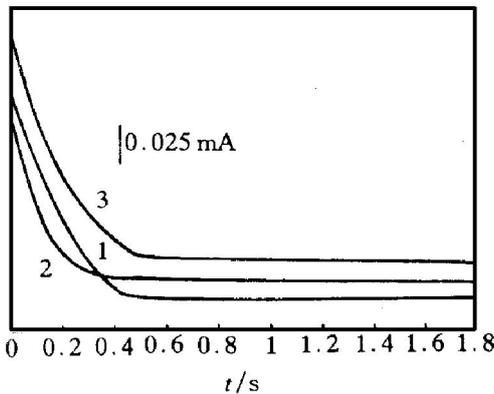


图9 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO 体系中 La<sup>3+</sup> 在不同电极上的计时电流曲线

**Fig. 9** Current-time curves on different electrodes in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO system (-2.000 V)  
1—Pt: 0.05 cm<sup>2</sup>; 2—Cu: 0.08 cm<sup>2</sup>; 3—Ni: 0.12 cm<sup>2</sup>;

0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO体系中La<sup>3+</sup>的扩散系数  $D_0 = 3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。图9中曲线2、曲线3分别是该体系在Cu电极、Ni电极上的计时电流曲线。

**2.3 La<sup>3+</sup> 和 Ni<sup>2+</sup> 在不同电极上的的循环伏安曲线**

在 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO 体系中于 Pt 电极上,进行了循环伏安实验,结果如图 11 所示。图中出现两个起峰电势分别为-1.150 和-2.215 V,与前面单一金属离子体系对照,认为-1.150 V 对应 Ni<sup>2+</sup> 的还原,-2.215 V 对应 La<sup>3+</sup> 的还原。图 12 所示是该体系在 Cu 电极上循环伏安曲线,也出现两个起峰电势分别为-1.350 和-1.950 V,两者的起峰电势较

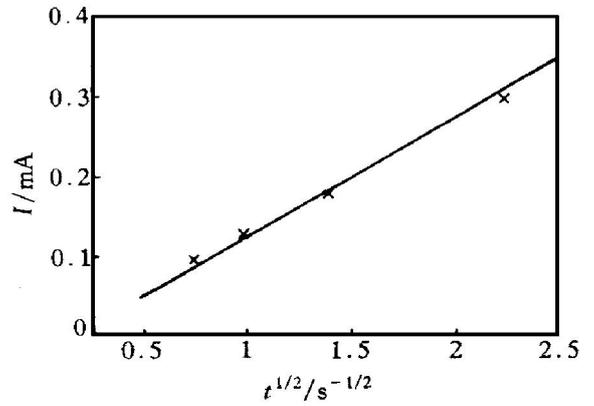


图10 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO 体系中 La<sup>3+</sup> 的 I-t<sup>-1/2</sup> 曲线

**Fig. 10** I-t<sup>-1/2</sup> curve of potential step of La<sup>3+</sup> in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO system

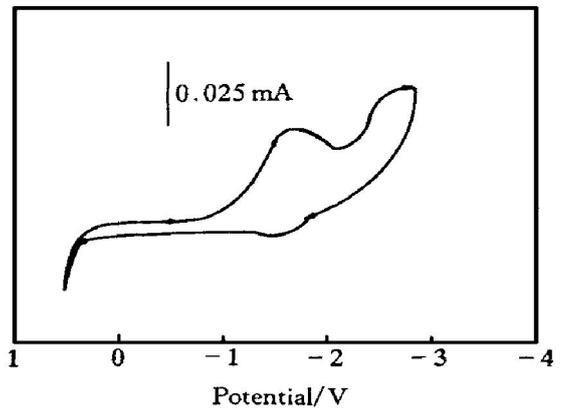


图11 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO 体系的循环伏安曲线

**Fig. 11** Cyclic voltammogram on Pt electrode in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO system (298 K, Pt: 0.05 cm<sup>2</sup>,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Pt 电极上缩小了 0.415 V,说明在 Cu 电极上能使 La<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 还原电势靠拢,有利于它们在铜基体上共沉积。

**2.4 La<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 在不同电极上的的循环伏安曲线**

0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>CoCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl-DMSO 体系中于 Pt 电极上的循环伏安曲线如图 13 所示。图中出现两个起峰电势分别为-1.515, -2.250 V,因为我们前期工作已证实 Co<sup>2+</sup> 的还原电势是-1.125 V,与 Ni<sup>2+</sup> 的还原电势非常接近,说明 Co<sup>2+</sup> 的加入使 Ni<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup> 可能于-1.515 V 后共还原。图 14 所示是该体系在 Cu 电极上循环伏安曲线,只出现两

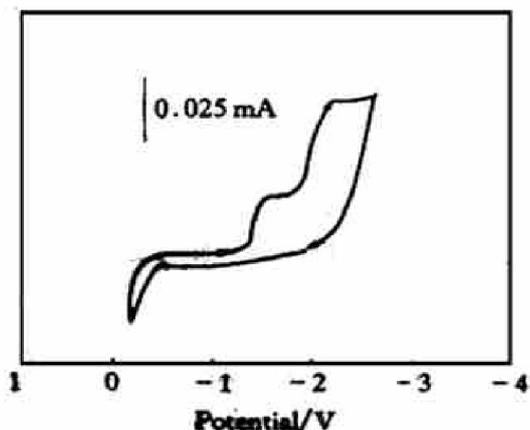


图 12 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系循环伏安曲线

**Fig. 12** Cyclic voltammogram on Cu electrode in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO system (298 K, Cu: 0.08 cm<sup>2</sup>, v = 100 mV·s<sup>-1</sup>)

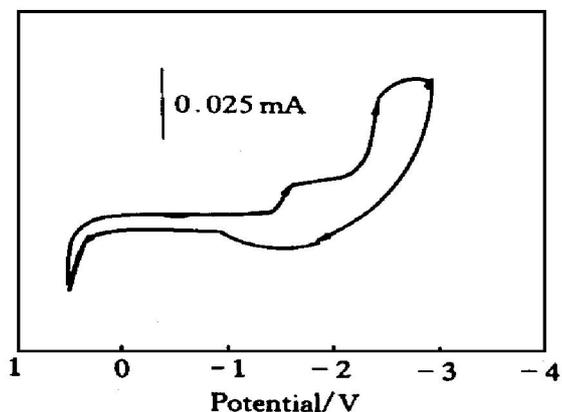


图 13 0.01 mol·L<sup>-1</sup>-LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>CoCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系的循环伏安曲线

**Fig. 13** Cyclic voltammogram on Pt electrode in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>-LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>CoCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO system (298 K, Pt: 0.05 cm<sup>2</sup>, v = 100 mV·s<sup>-1</sup>)

个起峰电势, 而没有发现第三个起峰电势。

## 2.5 电沉积 La-Ni-Co 合金膜

### 2.5.1 恒电位电解技术制备 La-Ni-Co 合金膜

根据 LaCl<sub>3</sub>-NiCl<sub>2</sub>-CoCl<sub>2</sub>-LiCl/DMSO 体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线(见图 14), 选取电位为 -1.800~ -2.650 V 区间内四个电位进行共沉积。以紫铜片为阴极, 铂片为辅助阳极, 体系的组成是 0.025 mol·L<sup>-1</sup> LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub>-0.2 mol·L<sup>-1</sup> LiCl/DMSO。沉积时间为 20 min, 所得合金膜用 EDAX 能谱分析其中镧、镍和

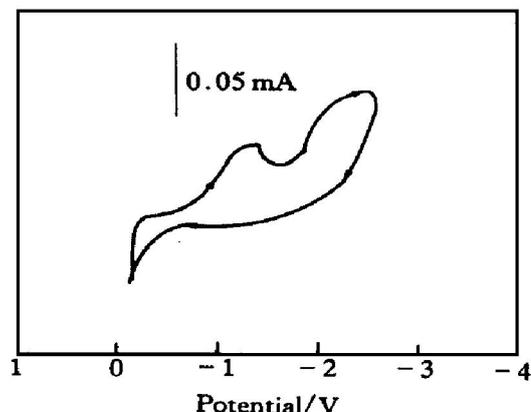


图 14 0.01 mol·L<sup>-1</sup>-LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>CoCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO 体系的循环伏安曲线

**Fig. 14** Cyclic voltammogram on Cu electrode in 0.01 mol·L<sup>-1</sup>-LaCl<sub>3</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>NiCl<sub>2</sub>-0.01 mol·L<sup>-1</sup>CoCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup>LiCl/DMSO system (298 K, Cu: 0.08 cm<sup>2</sup>, v = 100 mV·s<sup>-1</sup>)

钴的含量(见表 1)。

通过 EDAX 能谱分析发现随着沉积电势的负移, 合金中镧的含量由 10.19% 递增到 24.10%。图 15 为该体系在 -2.650 V 下进行恒电位电解所得沉积物表面扫描电镜图(SEM)。从图中可以看出在 -2.650 V 下进行恒电位电解所得沉积层不规则金属颗粒分布均匀, 状态好。

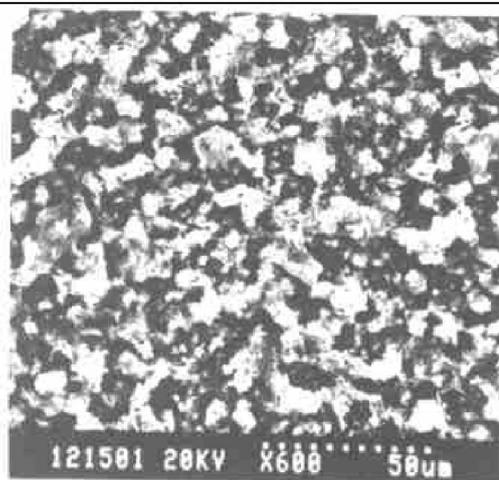


图 15 -2.650 V 时恒电位电解所得合金膜的 SEM 像  
**Fig. 15** SEM morphology of alloy film obtained at -2.650 V

### 2.5.2 恒电流电解技术制备 La-Ni-Co 合金膜

0.025 mol·L<sup>-1</sup> LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub>-0.2 mol·L<sup>-1</sup> LiCl/DMSO 体系在 Cu 片的动态极化曲线如图 16 所示。由图可知, 在 La

表1 铜阴极上La-Ni-Co合金沉积层的组成与形态分析

Table 1 Composition and morphology of La-Ni-Co alloy films on Cu substrate

Potential of codeposition /V	Time of codeposition /min	EDAX/ %			Morphology of deposits
		La	Ni	Co	
- 1.800	20	10.19	61.48	28.33	Gray-brown uniform alloy films
- 2.250	20	13.33	52.06	34.61	Brown black smooth metallic alloy films
- 2.450	20	15.53	40.68	43.79	Black smooth adhesive alloy films
- 2.650	20	24.10	35.76	40.14	Deep black smooth adhesive alloy films

表2 铜阴极上La-Ni-Co合金沉积层的组成与形态分析

Table 2 Composition and morphology of La-Ni-Co alloy films on Cu substrate

Current of codeposition / (A·dm <sup>-2</sup> )	Time of codeposition /min	EDAX/ %			Morphology of deposits
		La	Ni	Co	
0.2	20	3.12	79.19	17.69	Brown black uniform alloy films
0.5	20	19.02	42.69	38.29	Deep black smooth adhesive alloy films
0.8	20	24.18	40.61	35.21	Deep black smooth adhesive alloy films
1.1	20	21.88	43.54	34.58	Deep black brittle rough alloy films

Ni-Co 共沉积时存在较大的浓差极化, 电沉积时有明显的镍、钴的离子析出峰。实验过程中发现, 尽管反复做了各种配比的 La-Ni 合金电沉积, 无论用恒电位电解技术, 还是用恒电流电解技术都较难以沉积好的合金膜; 而当加入 Co<sup>2+</sup> 时, 则能得到好的 La-Ni-Co 合金膜, 说明阴极还原过程中, 先是钴的成核析出, 然后钴与另外两种金属共沉积。

溶液在- 2.650 V 下进行恒电位电解所得沉积物的 X 射线衍射图, 图中 3 个峰均为基体铜的衍射峰, 没有其它衍射峰的出现, 说明所沉积的合金为非晶态的。

综上所述, 在沉积 La-Ni-Co 三元合金膜时恒电位电解技术要优于恒电流电解技术。

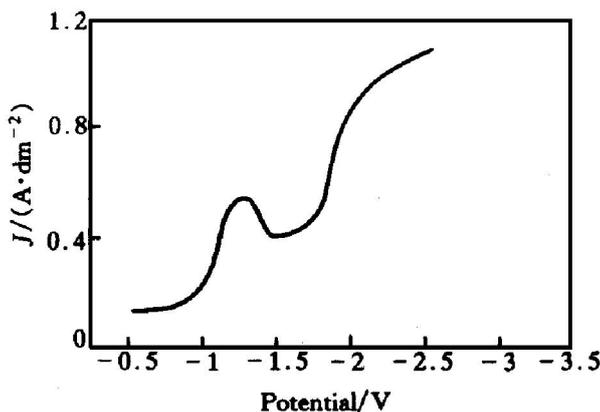


图16 在Cu阴极上的动态极化曲线

Fig. 16 Dynamic polarization curve on Cu electrode (298 K, v = 100 mV·s<sup>-1</sup>, Cu: 0.55 cm<sup>2</sup>)

根据极化曲线进行恒电流对上述体系电解, 沉积时间为 20 min, 所得结果如表 2 所示。从表中结果可以发现, 在恒电流沉积中, 控制电流密度为 0.5~ 0.8 A·dm<sup>-2</sup> 时, 可以得到较好合金膜; 当电流密度达到 1.2 A·dm<sup>-2</sup> 时, 溶体开始分解, 放出一种有恶臭气味的气体。通过扫描电镜放大 600 倍时, 观察电流密度为 0.8 A·dm<sup>-2</sup> 时所沉积出的合金膜, 发现不规则金属颗粒分布均匀, 但表面发现有细小裂缝(如图 17)。图 18 所示为 0.025 mol·L<sup>-1</sup> LaCl<sub>3</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> CoCl<sub>2</sub>-DMSO

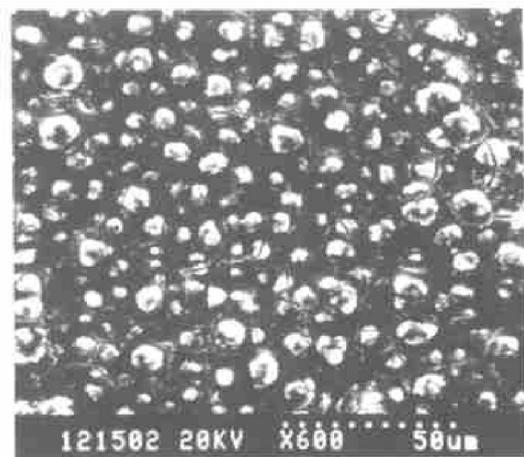


图17 0.8 A·dm<sup>-2</sup> 时恒电流电解所得合金膜的 SEM 像

Fig. 17 SEM morphology of alloy film obtained at 0.8 A·dm<sup>-2</sup>

### 3 结论

1) 在 DMSO 中, 于 Pt 电极上 Ni<sup>2+</sup> 离子的电还原为一步完全不可逆过程, 而 La<sup>3+</sup> 离子的电还原为准可逆过程; 利用循环伏安法测得在 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>-0.1 mol·L<sup>-1</sup> LiCl-DMSO 溶液中 Ni<sup>2+</sup> 的扩散系数、传递系数分别为 3.6 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>,

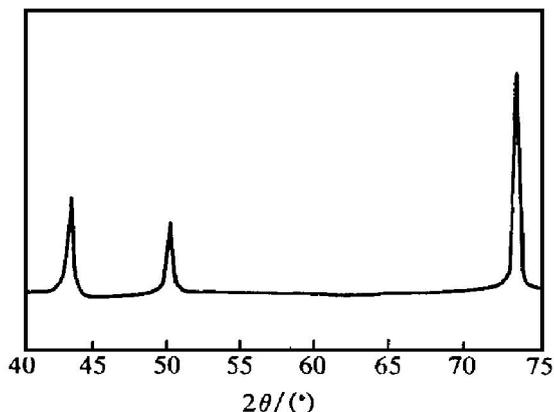


图 18 - 2.650 V 时恒电位电解所得合金膜的 XRD 图

Fig. 18 X-ray diffraction pattern of alloy film obtained at - 2.650 V

0.16; 利用计时电流法可测得在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LaCl}_3$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCl}$ -DMSO 溶液中  $\text{La}^{3+}$  的扩散系数为  $3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2) 在  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LaCl}_3$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NiCl}_2$ - $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2$ - $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiCl}$ -DMSO 体系中, 利用恒电位电解技术, 在 Cu 电极上于室温电沉积, 可得到 La-Ni-Co 合金膜, 其中 La 含量达 10.19% ~ 24.10%。同时, 将该技术与恒电流电解技术比较, 我们认为在沉积 La-Ni-Co 三元合金膜时恒电位电解技术优于恒电流电解技术。

#### [ REFERENCES ]

[ 1 ] Yamashita K, Yasuyama M, Tabata T, et al. Effect of

alkaline pretreatment in  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$  hydrogen storage alloy on hydride properties [ J ]. *Kiidorru*, ( in Japanese ), 1998, 32, 160- 161.

[ 2 ] Koorobov I I and Mozhina N G. Interaction of potassium borohydride with intermetallic compounds  $\text{LaNi}_{4.5}\text{M}_{0.5}$  ( M = Mn, Cr, Co, Fe, Cu, Al ) in alkaline solutions [ J ]. *Izu Akad Nauk, ser Khim*, ( in Russian ). 1996( 7 ), 1632- 1635.

[ 3 ] HONG Hui-chen( 洪惠婵 ), YANG Qi-qin( 杨绮琴 ) and LIU Guan-kun( 刘冠昆 ). 熔盐电解制取镧-镍合金的研究 [ J ]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*( 中山大学学报( 自然科学版 ) ), 1990, 29 ( 2 ): 129.

[ 4 ] LIU Guan-kun( 刘冠昆 ), TONG Ye-xiang( 童叶翔 ), LIU Jian-ping( 刘建平 ), et al. 有机溶液中电沉积稀土合金 [ J ]. *Journal of Rare Earths*( 中国稀土学报 ), 1998, 16: 857- 863.

[ 5 ] Chemistry Society of Japan. *Inorganic Compounds Synthetic Handbook* [ M ], ( in Japanese ). 1986. 2: 254.

[ 6 ] Department of Metal of Zhongshan University( 中山大学金属系 ). *Physical Chemistry Constant of Rare Earth*( 稀土物理化学常数 ) [ M ]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978. 116.

[ 7 ] Janz G J and Tomkins R P T. *Nonaqueous Electrolytes Handbook, V( II)* [ M ]. New York and London: Academic press, INC, 1973.

[ 8 ] Bard A J and Faulkner L R. *Electrochemical Methods* [ M ]. New York: John Wiley Sons, Inc, 1980. 143, 222, 223, 229.

## Electrochemical preparation of La-Ni-Co alloy films in DMSO

YUAN Ding-sheng, LIU Guan-kun, TONG Ye-xiang

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

**[ Abstract ]** The cyclic voltammetry and potential step methods were used to investigate the electrochemical behavior of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{La}^{3+}$  in  $\text{NiCl}_2$ - $\text{LiCl}$ -DMSO and  $\text{LaCl}_3$ - $\text{LiCl}$ -DMSO systems on Pt, Cu and Ni cathodes. Experimental results indicate that the electroreduction of  $\text{Ni}^{2+}$  to Ni is irreversible in one step, the electroreduction of  $\text{La}^{3+}$  to La is quasi-reversible. The diffusion coefficient of  $\text{La}^{3+}$  in  $\text{LaCl}_3$ - $\text{LiCl}$ -DMSO system at 298 K was  $3.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . The diffusion coefficient and transfer coefficient of  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{NiCl}_2$ - $\text{LiCl}$ -DMSO system at 298 K were  $3.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and 0.16, respectively. Potentiostatic and current constant electrolysis were used to prepare La-Ni-Co alloy films. La-Ni-Co alloy films containing La from 10.19% to 24.10% were prepared by potentiostatic electrolysis on Cu substrate at deposition potential from - 2.250 V to - 2.650 V (vs SCE). Their surfaces were smooth, adhesive, uniform and metallic luster. It is believed that potentiostatic electrolysis is superior to current constant electrolysis.

**[ Key words ]** lanthanum; electrodeposition; DMSO; La-Ni-Co alloy films; diffusion coefficient; transfer coefficient

( 编辑 何学锋 )