

二甲基亚砷中电沉积 Eu-Co 合金膜的研究^{*}

黄开胜, 袁定胜, 周 豪, 刘冠昆
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 研究了二甲基亚砷 (DMSO) 中 Eu^{3+} 和 Co^{2+} 在铂和铜电极上的电化学行为。 Co^{2+} 在铂和铜电极上一步不可逆还原为 Co, Eu^{3+} 在铂和铜电极上为二步不可逆还原, 先还原为 Eu^{2+} , Eu^{2+} 再还原为 Eu。 利用循环伏安法测定了 301 K 时, $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系中 Co^{2+} 的扩散系数和传递系数分别为 $1.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.16。 在铜电极上于 $-1.80 \sim -2.50 \text{ V}$ (vs SCE) 下恒电位电解, 可获得黏附性好、有金属光泽的 Eu-Co 合金沉积膜, 铈的质量分数为 7.26% ~ 22.93%。 加入乙二醇作为络合剂, 使沉积层中铈的质量分数明显提高, 沉积层中铈质量分数最高达 41.41%。

关键词: 铈; 二甲基亚砷; Eu-Co 合金; 电沉积

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 01-0045-04

稀土及其合金膜广泛应用于磁、光、核和超导材料领域, 如果这样的合金膜能用电沉积的方法来制备, 则它们的功效可大大改进, 并能扩展其应用范围。但是, 在水溶液中沉积稀土元素会由于析氢而变得十分困难, 本实验组在 20 世纪 80 年代已成功于高温熔盐体系中制备出稀土合金, 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, 但仍需 403 K 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^[1]。本文研究了室温下在有机溶剂二甲基亚砷 (DMSO) 中电沉积 Eu-Co 合金, 测定了相关的动力学数据。

1 实 验

无水 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 是用 Eu_2O_3 ($w = 99.99\%$) 与硝酸 (AR) 反应得到 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 再控温在 333 K 下, 真空脱水制得^[2, 1254; 3, p116]。 CoCl_2 (AR) 经真空脱水处理。 DMSO 用 40 nm 活化分子筛干燥后, 经减压蒸馏提纯处理^[4, p105]。 实验采用三电极体系, 工作电极 (WE) 为 Pt ($w = 99.9\%$, $A = 0.060 \text{ cm}^2$)、Cu ($w = 99.9\%$, $A = 0.060 \text{ cm}^2$), 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), 本文中的电位均是相对该参比电极的电位。 实验在 Ar 气氛下进行。 使用 HDV-7C 晶体管恒电位仪、HD-1A 型低频—超低频函数发生器、3086 X-Y 函数记录仪进行电化学测量。

阴极还原产物用 DMAX-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 IS-300 能量色散谱仪分析沉积物的表面形态及组成。

2 结果与讨论

2.1 DMSO 中 Co^{2+} 、 Eu^{3+} 的电化学行为

在 DMSO 中加入支持电解质 LiClO_4 , 以 Pt 为研究电极, 循环伏安曲线测定结果表明, 负向扫描时阴极极限为 -3.40 V , 正向扫描时阳极极限为 $+0.95 \text{ V}$, 该体系的电化学窗口完全满足本实验的要求。 图 1 (a) 为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4 - \text{DMSO}$ 体系中在不同扫描速度时于 Pt 电极上的循环伏安曲线。 图中出现的阴极还原峰的起峰电位为 -1.10 V , 可认为该还原峰对应于 Co^{2+} 的还原, 即 $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ 。 当进行正向扫描时, 出现一个氧化峰, 这是金属钴的溶出。 从图 1 (a) 还可以看出, 随着扫描速率的增大, 峰电流增大, 而峰电位则有不同程度的负移。 用峰电位 E_p 对扫描速率的对数 $\ln v$ 作图, 可得到一条直线, 如图 1 (b) 所示, 表明 Co^{2+} 在 Pt 电极上为完全不可逆反应, 这与文献 [5, p223] 的结果一致。 从图 1 (a) 中的还原峰可得其半峰电位 ($E_{p/2}$) 与峰电位 (E_p) 之差 $|E_{p/2} - E_p|$ 的平均值为 0.15 V , 对于完全不可逆反应, 根据公式^[5, p223]

* 收稿日期: 2002-07-03

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011215)

作者简介: 黄开胜 (1978 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 刘冠昆; E-mail: cedc39@zsu.edu.cn

$|E_{p2}-E_p|=1.857RT/\alpha nF$

求得电荷传递系数 $\alpha=0.16$ 。在 301 K 下峰电流^[5, p222]

$i_p=2.97\times10^5n^{3/2}\alpha^{1/2}Ac_0^*D_0^{1/2}\nu^{1/2}$

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 1 (a) 中实验数据, 用峰电流 i_p 对扫描速度的平方根 $\nu^{1/2}$ 作图, 得到一条直线, 如图 1 (c) 所示, 其斜率 $K=2.97\times10^5n^{3/2}\alpha^{1/2}Ac_0^*D_0^{1/2}$, 可求得 301 K 时、 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系中 Co^{2+} 的扩散系数 $D_0=1.34\times10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

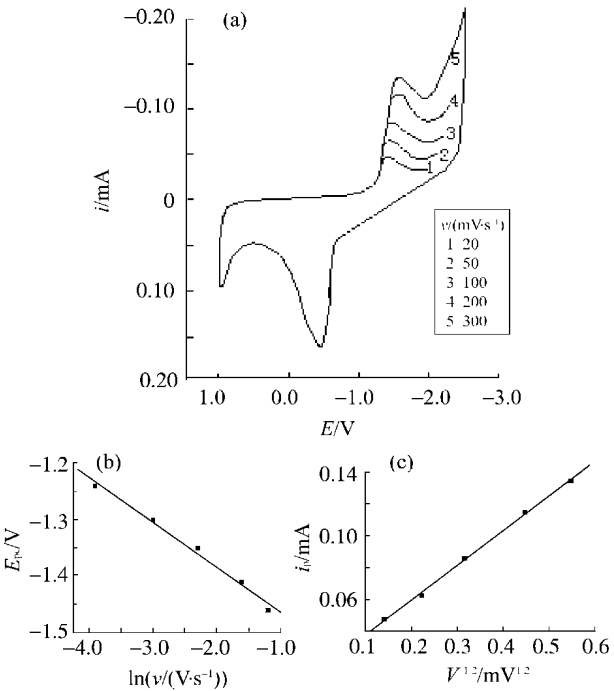


图 1 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram of $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ of Pt electrode (0.06 cm^2), $T=301\text{ K}$

$0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系于 Pt 电极上的循环伏安曲线如图 2 (a) 所示。从图中可以看出 Eu^{3+} 在还原过程中, 出现两个还原峰, 可以认为 Eu^{3+} 的还原是分两步进行的。从 2 个还原峰的峰电流的大小分析可认为, 第 1 个峰是 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , 第 2 个峰是 Eu^{2+} 还原得到金属单质 Eu , 这与文献 [6, p166] 的结果一致。

图 2 (b) 是该体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线, 从图中可以看出 Eu^{3+} 在 Cu 电极上也出现 2 个还原峰, 第 1 个峰是 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , 第 2 个峰

是 Eu^{2+} 还原为 Eu 。

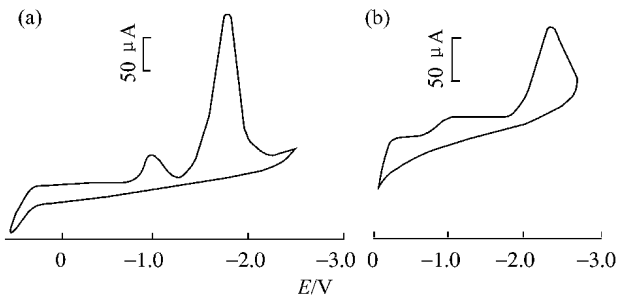


图 2 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammogram in $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ system
(a): Pt, 0.060 cm^2 ; (b): Cu, 0.060 cm^2 ;
 $\nu=50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=301\text{ K}$

在 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3-0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系中于 Pt、Cu 电极上, 进行了循环伏安实验, 结果如图 3 所示。

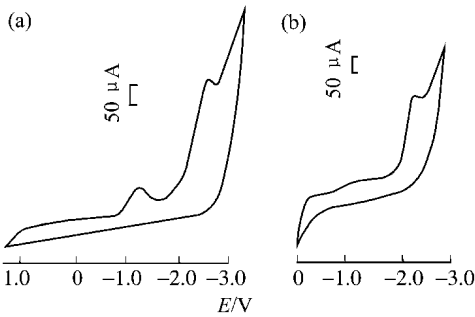


图 3 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3-0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系的循环伏安曲线

Fig 3 Cyclic voltammogram in $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3-0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2-0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4-\text{DMSO}$ system
(a): Pt, 0.060 cm^2 ; (b): Cu, 0.060 cm^2 ;
 $\nu=50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $T=301\text{ K}$

在图 3 (a) 中出现两个阴极峰, 其起峰电位分别为 -0.75 、 -1.55 V , 因为反应 $\text{Eu}^{3+}+\text{e}\rightarrow\text{Eu}^{2+}$ 与 $\text{Co}^{2+}+2\text{e}\rightarrow\text{Co}$ 之间的标准电极电位比反应 $\text{Co}^{2+}+2\text{e}\rightarrow\text{Co}$ 与 $\text{Eu}^{2+}+2\text{e}\rightarrow\text{Eu}$ 之间的标准电极电位更加接近, 可认为 -0.75 V 起峰对应 Eu^{3+} 的第一步还原和 Co^{2+} 的共还原, -1.55 V 起峰对应 Eu^{2+} 的还原。图 3 (b) 是该体系在 Cu 电极上循环伏安曲线, 出现 2 个阴极峰, 其起峰电位分别为 -0.65 和 -1.75 V , 同理, -0.65 V 起峰对应 Eu^{3+} 的第一步还原和 Co^{2+} 的共还原, -1.75 V 起峰对应 Eu^{2+} 的还原。

2.2 DMSO 中 Eu-Co 合金膜的电化学制备

根据 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-CoCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$ 体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线, 见图 3(b), 选取 $-1.80, -2.10, -2.30, -2.50\text{ V}$ 共 4 个电位进行共沉积。以紫铜片为阴极, 铂片为阳极, 体系的组成分别是 A: $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4\text{-DMSO}$ ($m(\text{Eu}):m(\text{Co})=1:3$); B: $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4\text{-DMSO}$ ($m(\text{Eu}):m(\text{Co})=1:1$); C: $0.15\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4\text{-DMSO}$ ($m(\text{Eu}):m(\text{Co})=3:1$)。

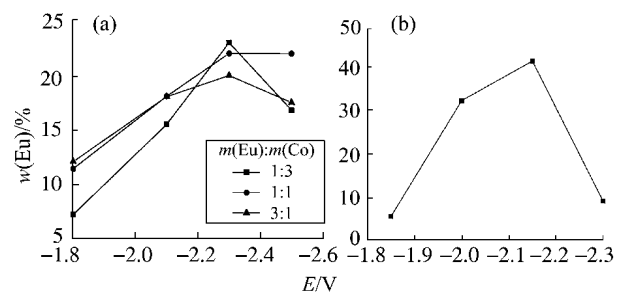


图 4 合金膜中 Eu 的质量分数与沉积电位关系图

Fig. 4 Relation between the mass fraction of Eu in the alloy films and the deposition potential

- (a) no complexant;
- (b) ethylene diamine was used as complexant

沉积时间为 20 min, 所得合金膜用 EDAX 能谱分析铕和钴的含量。通过 EDAX 能谱分析发现随着沉积电位的负移, 合金中铕的含量增加, 至 -2.30 V 时含量最高, 而达 -2.50 V 时含量略有下降。总的来说, 合金中铕的质量分数为 $7.26\% \sim 22.93\%$, 如图 4(a) 所示。在 $0.066\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.091\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4\text{-DMSO}$ 体系中加入络合剂乙二胺, 分别在 $-1.85, -2.00, -2.15, -2.30\text{ V}$ 共 4 个电位进行共沉积, 合金中铕的质量分数明显提高, 最高达 41.41% , 如图 4(b) 所示。

在 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-CoCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$ 体系下进行恒电位电解沉积层不规则, 金属颗粒分布不均匀, 且出现有裂痕。图 5 为加入络合剂乙二胺后, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-CoCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$ 体系在 -2.150 V 下进行恒电位电解所得沉积物表面扫描电镜图 (SEM) 及 Eu 在沉积层中的含量分布。从图中可以看出在该体系下进行恒电位电解所得沉积层比较规则, 金属颗粒分布也比较均匀。

图 6 为 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Eu}(\text{NO}_3)_3\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4\text{-DMSO}$ 溶液在 -2.300

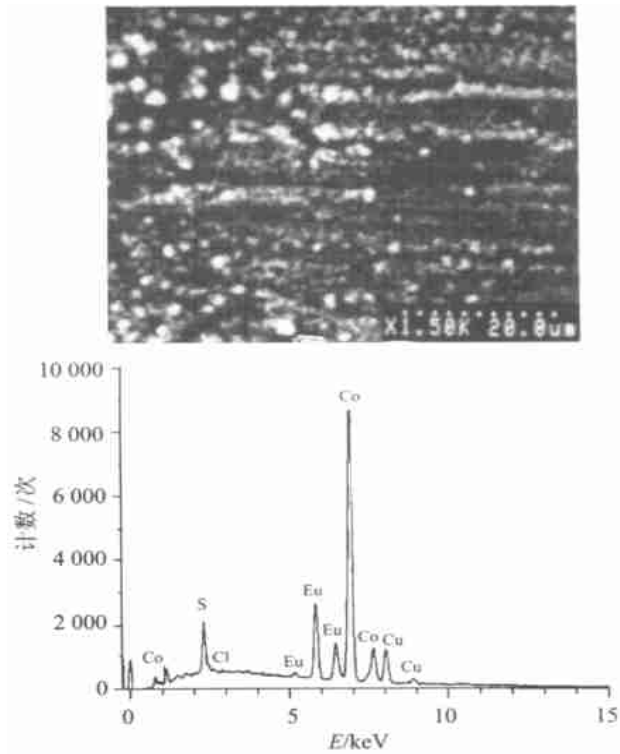


图 5 Eu 沉积层的形态及沉积层中 $w(\text{Eu})$ 的分布

Fig. 5 The content of Eu and surface morphology in plating film

- (a) surface shape analyzed by SEM;
- (b) content of Eu analyzed by EDAX

V 下进行恒电位电解所得沉积物的 X 射线衍射图 (XRD), 图中数据表明: 合金膜在 $2.091^\circ, 1.810^\circ$ 和 1.280° 的 3 个衍射峰与 PDF 卡片上 Cu 的 3 个衍射峰 $2.09^\circ, 1.815^\circ, 1.282^\circ$ 一致, 这也说明所沉积的合金膜是非晶态的。

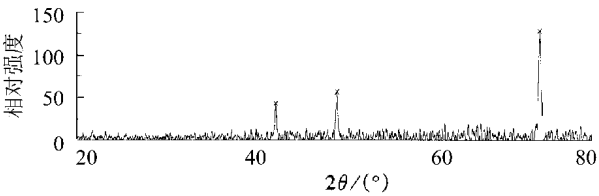


图 6 Eu 沉积层的 X 射线衍射图

Fig. 6 XRD pattern of deposited Eu film

3 结 论

(1) 在 DMSO 中, 于 Pt 电极上 Co^{2+} 离子的电化学还原为一步不可逆过程, 而 Eu^{3+} 离子的电化学还原为两步不可逆过程, 先还原为 Eu^{2+} , Eu^{2+} 再还原为 Eu。利用循环伏安法测得在 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CoCl}_2\text{-}0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiClO}_4\text{-DMSO}$ 溶液中 Co^{2+} 的

① International Centre for Diffraction Data. Powder diffraction file alphabetical index, Inorganic phases. Swarthmore, PA: JCPDS, 1992

扩散系数和传递系数分别为 $1.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.16。

(2) 在 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3-\text{CoCl}_2-\text{LiClO}_4-\text{DMSO}$ 体系中, 在铜电极上于 $-1.80 \sim -2.50 \text{ V}$ (vs SCE) 下恒电位电解, 可获得黏附性好、有金属光泽的 Eu-Co 合金沉积膜, 铕的质量分数为 7.26% ~ 22.93%, 在 -2.30 V 时其质量分数最高。往体系中加入乙二胺作络合剂, 可使沉积层中铕的质量分数明显提高, 镀层中 $w(\text{Eu})$ 最高, 达 41.41%, 且 Eu-Co 合金膜的表面较未加乙二胺时规则、均匀。

参考文献:

[1] 刘冠昆, 童叶翔, 刘建平, 等. 有机溶液中电沉积稀土合

金[J]. 中国稀土学报, 1998, 16: 857.
[2] 日本化学会. 无机化合物合成手册, 第二卷[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986.
[3] 中山大学金属系. 稀土物理化学常数[M]. 北京: 冶金出版社, 1978.
[4] JANZ G J, TOMKINS R P T. Nonaqueous Electrolytes Handbook, V(II)[M]. New York and London: Academic press, INC, 1973.
[5] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods, fundamentals and applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980.
[6] 关福玉, 高小霞. 稀土在丙酮介质中的伏安行为[J]. 中国稀土学报, 1990, 8(2): 166.

Studies on Electrodeposition of Eu-Co Alloy Films in DMSO

HUANG Kai sheng, YUAN Ding sheng, ZHOU Hao, LIU Guan kun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The cyclic voltmetry method was used to investigate the electrochemical behavior of Co^{2+} and Eu^{3+} in DMSO on Pt and Cu cathodes. Experimental results indicate that the electroreduction of Co^{2+} to Co is irreversibile in one step, the electroreduction of Eu^{3+} to Eu is irreversibile in two steps, in which Eu^{3+} is reduced to Eu^{2+} in the first step followed to Eu in the second step. The diffusion coefficient and transfer coefficient of Co^{2+} in $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CoCl}_2-0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiClO}_4-\text{DMSO}$ system at 301 K are $1.34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and 0.16, respectively. Potentionstatic electrolysis was used to prepare Eu-Co alloy films. Eu-Co alloy films containing Eu from 7.26% to 22.93% were prepared by potentionstatic electrolysis on Cu substrate at deposition potential from -1.80 to -2.50 V (vs. SCE). Their surfaces were adhesive and metallic luster. And ethylene diamine was used as complexant, it can make the containing of Eu greatly increase. The content of Eu in the alloy films can attain to 41.41%.

Key words: europium; DMSO; Eu-Co alloy; electrodeposition

(上接第 38 页)

Study on the Relationship between the Concentration of Characteristic Organic Compounds and Red Tide by Multiple Regression

ZHAO Ming qiao, LI Gong ke, ZHANG Zhan xia

(Chemistry and Chemical Engineering School, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Multiple regression showed that the concentration of characteristic organic compounds in red tide had significant correlation with cell density in seawater. The relationship between the concentration of characteristic organic compounds and red tide was discussed. Monitoring the variations of concentration of the characteristic organic compounds in seawater may provide a scientific basis for the studying and forecasting of redtide.

Key words: characteristic organic compound; multiple regression; red tide; prediction