

DMSO 和 DMSO 尿素体系中制备 Pr-Co 合金膜^{*}

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

摘 要: 研究了室温条件下 $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{TBAP}$ (高氯酸四丁基铵)-DMSO (二甲基亚砜) 体系中的 Pr-Co 在铜电极上的共沉积, 选定一系列的阴极电位进行恒电位电解, 制备出 $w(\text{Pr}) = 38\% \sim 42\%$ 的 Pr-Co 合金膜。向 DMSO 中添加 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素, 发现混合体系的熔点从 18.54°C 下降至 5.35°C , 电导率上升, 电沉积效果明显提高。通过 EDAX 分析了合金膜的组成及形态, 发现在添加尿素体系中制备出来的 Pr-Co 合金膜的表面更光滑致密, 膜中 $w(\text{Pr})$ 在 $18\% \sim 23\%$ 之间。

关键词: 二甲基亚砜(DMSO); 镨钴合金; 共沉积; 恒电位电解; 尿素; 高氯酸四丁基铵(TBAP)

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 05-0035-04

稀土及其合金作为功能材料, 具有磁性、磁光、超导、贮氢等特殊功能。例如, 稀土镨可与镧组成镧镨铈(LPC)贮氢合金(电极材料); 添加到 Nd-Fe-B 磁体中可大幅度提高磁体的矫顽力, 从而改善磁体的温度特性; 添加到 Sm-Fe 合金中可作为超磁致伸缩材料等等。PrCo₅ 合金是性能优良的永磁材料, 在非水溶液中电解制取含镨量较高的镨钴合金, 可作为制备 PrCo₅ 的中间合金。本研究组在高温熔盐中制得镨铁、镨钴和镨镍合金^[1-3]。刘建平^[4,5]报道过在 DMF 溶液中沉积镨钴合金和镨铜合金, 但尚未见到使用甲基磺酸镨在二甲基亚砜(DMSO)溶液中制取镨钴合金。本文研究了室温下 $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 \cdot \text{CoCl}_2 \cdot \text{TBAP}$ -DMSO 体系中沉积镨钴合金的条件, 以及添加尿素对电沉积的影响。

1 实验部分

实验所用 DMSO (AR) 用经活化的 0.4 nm 分子筛干燥数日和减压蒸馏处理; 无水 $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ 是用 Pr_6O_{11} ($w = 99.9\%$) 与浓 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ($w = 77\%$) 反应后经真空干燥得到; 支持电解质高氯酸四丁基铵(TBAP)按文献[6]制备与纯化; 无水 CoCl_2 和尿素皆经重结晶和真空干燥处理。本实验采用三电极体系, 工作电极为 Cu ($w = 99.99\%$, 0.06 cm^2), 辅助电极为铂片, 参比电极为双盐桥系统连接的饱和甘汞电极(SCE), 本文所用的电势均相对于 SCE 的电势。实验在氮气气氛下进行测试, 使用德国 ZAHNER ELEKTRIK 公司的 IM6E 型电化学工作站,

HD-1A 型低频-超低频函数发生器, HDV-7C 晶体管恒电位仪, 3086X-Y 函数记录仪以及 DF-881 型数字电导仪进行电化学测量。用英国 Oxford 公司 Link ISIS-300 X 射线能谱仪分析电沉积物的组成。用日本 Hitachi 公司 S-520 扫描电子显微镜观察沉积物表面显微形貌。溶液中的 $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ 和 CoCl_2 质量浓度用 EDTA 络合滴定法测定。本文有关电沉积和循环伏安曲线的研究都是在室温下进行的。

2 结果与讨论

2.1 体系电化学窗口、熔点及电导率的测定

图 1(a) 为 TBAP+DMSO 体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线, 可知其阴极极限电势为 -2.35 V , 阳极极限电势为 0.25 V , 电化学窗口为 2.60 V 。图 1(b) 为 TBAP+尿素+DMSO 体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线。

由图可知在 TBAP+DMSO 体系中加入大量的尿素并不影响电化学窗口的大小, 只是背景电流有轻微增大, 这表明后者的电导有所增加。表 1 是对尿素+DMSO 体系的初步研究结果。从表中数据来看, 体系的熔点随着尿素含量的增加而明显降低, 其电导率也与尿素含量成正比, 但在浓度超过 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后变化不大。对于电化学研究来说, 总是希望母液的电导率尽可能大一些, 熔点要与实验温度相差较大才好, 所以可优先选用尿素含量大于 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿素+DMSO 溶液。但从原料消耗和溶解度方面考虑, 以 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。因此本实验

* 收稿日期: 2002-12-19

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (011215)

作者简介: 周豪 (1977 年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 刘冠昆; E-mail: ceslek@zsu.edu.cn

中选用 $4.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 尿素+DMSO 体系进行沉积研究。

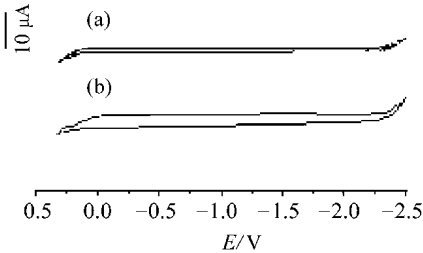


图 1 铜电极(0.06 cm^2)上的循环伏安曲线

Fig 1 The recycle $V-A$ curves on

the Cu electrode (0.06 cm^2)

扫描速度 50 mV/s

(a) $0.1\text{ mol/L TBAP}+\text{DMSO}$ 体系

(b) $0.1\text{ mol/L TBAP}+4.0\text{ mol/L 尿素}+\text{DMSO}$ 体系

表 1 不同浓度尿素+DMSO
溶液的熔点和电导率

Tah 1 The melting point and electroconductivity of DMSO-urea

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$\theta_{\text{mp}}/^{\circ}\text{C}$	18.54 ^[7]	12.00	9.95	7.20	5.35	2.49
$\sigma/(\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	3.0×10^{-2} ^[8]	0.6	1.1	1.2	1.3	1.3

1) $\theta=20\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2 Co(II) 、 Pr(III) 及 $\text{Co(II)}+\text{Pr(III)}$ 在铜电极上的循环伏安曲线

图 2 (a) 是 $\text{CoCl}_2+\text{TBAP}+\text{DMSO}$ 体系的循环伏安曲线, 图中出现一个明显的还原峰, 其起峰电势为 -1.15 V , 峰电势为 -1.50 V 。与图 1 比较可认为此还原峰对应于 Co^{2+} 的还原。图 2 (b) 是 $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3+\text{TBAP}+\text{DMSO}$ 体系在铜电极上的循环伏安曲线。图中出现一个起峰电势为 -1.57 V , 峰电势为 -2.24 V 的还原峰, 对比图 1 也可断定此峰对应于 Pr^{3+} 的还原。图 2 (c) 是 $\text{CoCl}_2+\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3+\text{TBAP}+\text{DMSO}$ 体系在铜电极上的循环伏安曲线。图中出现了 2 个还原峰, 起峰电势分别为 -0.92 , -1.58 V , 与图 1 比较可知, 第 1 个还原峰对应于 Co^{2+} 的还原, 第 2 个还原峰对应于 Pr^{3+} 与 Co^{2+} 的共沉积峰, 这在以下的电沉积实验中也得到了证明。

2.3 TBAP+DMSO 体系中的恒电势电沉积

电沉积液的组成是 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CoCl}_2+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3+0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{TBAP}+\text{DMSO}$ 。电沉积试验以铜片为阴极, 铂片为阳极, 根据图 2 (c) 所示的循环伏安曲线选取 $-1.20\sim-2.30\text{ V}$ 的电势区间, 每次改变 0.10 V , 在不同阴极电势下恒电势电解 30 min , 得到的锆钴沉积膜中具有不同锆的含量。图 3 是锆钴合金膜的能谱图。

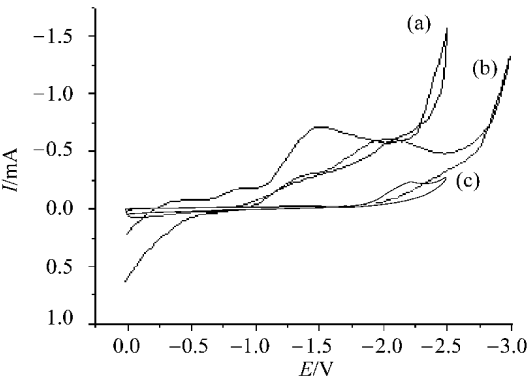


图 2 金属离子在铜电极的循环伏安曲线

Fig 2 The recycle $V-A$ curves of

metal ions on the Cu electrode

扫描速度 50 mV/s

(a) $0.01\text{ mol/L CoO}+0.1\text{ mol/L TBAP}+\text{DMSO}$

(b) $0.01\text{ mol/L Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3+0.1\text{ mol/L TBAP}+\text{DMSO}$

(c) $0.01\text{ mol/L CoO}+0.1\text{ mol/L Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3+$
 $0.1\text{ mol/L TBAP}+\text{DMSO}$

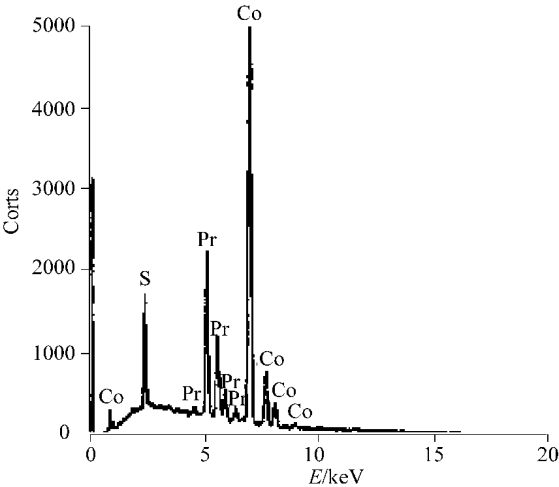


图 3 锆钴合金膜的能谱图

Fig 3 The EDAX pattern of Pr-Co alloy film

由图可知膜还含有微量的硫, 与文献[9]报道的基本相同, 这是由 DMSO 吸附造成的。各组试验得到合金沉积物的组成及形貌见表 2。从表 2 可见, 沉积膜中锆的含量在阴极电势为 $-1.80\sim-2.30\text{ V}$ 时变化不大。实验结果表明: 阴极电势正于 -1.80 V 时, 阴极电流极小, 铜片上只出现零星斑点, 甚至没有任何沉积; 阴极电势处于 $-1.80\sim-2.00\text{ V}$ 之间, 则得到附着力较好, 但表面不平滑的沉积膜 (-1.90 V 和 -2.00 V 的沉积膜表面更凹凸不平, 充满气洞, 估计沉积液中存在微量水所致); 当沉积电势在 $-2.10\sim-2.30\text{ V}$ 之间, 所得到的沉积膜表面相对较光亮平整且有好的附着力。故在本实验条件下, 恒电势电解时电势应

表 2 0.2 mol·L⁻¹ CoCl₂+0.1 mol·L⁻¹ Pr (CH₃SO₃)₃+0.1 mol·L⁻¹ TBAP+DMSO
在不同沉积电势下 Pr-Co 沉积膜的组成和形貌

Tab 2 The composition and morphology of Pr-Co deposition films at different deposition potentials in
0.2 mol·L⁻¹ CoCl₂+0.1 mol·L⁻¹ Pr (CH₃SO₃)₃+0.1 mol·L⁻¹ TBAP+ DMSO

沉积电势/V	沉积时间/min	合金成分, w/%		沉积膜形貌
		Pr	Co	
-1.80	30	38.03	61.97	墨绿色, 附着力一般, 但较薄, 不平滑, 不均匀
-2.10	30	39.61	60.39	深墨绿色, 附着力较好, 较厚, 较平滑, 有光泽
-2.20	30	34.61	65.39	深墨绿色, 附着力较好, 较厚, 较平滑, 有光泽
-2.30	30	42.44	57.56	黑色, 附着力好, 厚, 表面较平滑, 有光泽

控制在-2.10~-2.30 V 内进行, 可得到比较好的镧钴合金膜。

2.4 TBAP+DMSO+尿素体系中的恒电势电沉积

为了进一步改善沉积条件, 根据相关的研究结果, 在上述沉积液中加入大量的尿素。试验用的电沉积液的组成是 0.2 mol·L⁻¹ CoCl₂+0.1 mol·L⁻¹ Pr (CH₃SO₃)₃+0.1 mol·L⁻¹ TBAP+4.0 mol·L⁻¹ H₂NCONH₂+DMSO, 以铜片为阴极, 铂片为阳极。为了便于与上述体系相比较, 选择了相同的沉积电位和沉积时间, 得到的镧钴沉积膜其组成及形貌见表 3。表 3 显示在-1.80~-2.20 V 之间, 沉积膜

的镧含量基本稳定在 18%~23% 区间内, 相互差别比较小。实验表明在-1.80 V 之前, 阴极基本上得不到能完全覆盖铜电极的沉积膜, 难以进行进一步测量; 而-2.10 V 和-2.30 V 处的沉积膜则由于较脆, 发生脱落, 无法进行成分的测试, 故在此体系中, 应选择-2.00 V 或-2.20 V 进行恒电势电解。对比两种不同沉积液得到的镧钴合金膜可知, 添加了尿素以后, 改善了合金沉积膜的质量, 使得合金膜的表面更加光滑致密, 附着力更强, 只是稀土金属的含量有所降低。

表 3 0.2 mol·L⁻¹ CoCl₂+0.1 mol·L⁻¹ Pr (CH₃SO₃)₃+0.1 mol·L⁻¹ TBAP+4.0 mol·L⁻¹ H₂NCONH₂+DMSO
在不同沉积电势下 Pr-Co 沉积膜的组成和形貌

Tab 3 The composition and morphology of Pr-Co deposition films at different deposition potentials in
0.2 mol·L⁻¹ CoCl₂+0.1 mol·L⁻¹ Pr (CH₃SO₃)₃+0.1 mol·L⁻¹ TBAP+4.0 mol·L⁻¹ H₂NCONH₂+ DMSO

沉积电势/V	沉积时间/min	合金成分, w/%		沉积膜形貌
		Pr	Co	
-1.80	30	23.05	76.95	浓墨绿色, 附着力一般, 表面平滑, 较薄, 不均匀
-1.90	30	18.26	81.74	墨绿色, 附着力较好, 表面不平滑, 较厚, 不均匀
-2.00	30	21.11	78.89	墨绿色, 附着力很好, 表面光滑致密, 厚, 均匀
-2.20	30	22.76	77.24	黑色, 附着力很好, 表面光滑致密, 厚, 均匀

另外, 本试验首次采用甲基磺酸镧进行镧钴合金电沉积。据文献[10]报道, 甲基磺酸稀土盐的阴离子在极性非质子溶剂中的溶剂化作用最强, 表现为一种强电解质, 其电导与高氯酸稀土盐相近, 比稀土氯化物和硝酸稀土盐要高得多, 溶解度也最大。而在非质子溶剂中, 阴离子的可极化性很大程度上决定了其与溶剂的相互作用, 这对于电解质在极性非质子溶剂中的迁移行为有重要的影响^[11]。本实验结果显示, 甲基磺酸稀土盐非常易溶于 DMSO 中, 而且由其沉积得到的镧钴合金里含镧量也非常高。因此可认为采用甲基磺酸稀土盐更有利于电沉积稀土合金膜。

2.5 镧钴合金镀层的扫描电镜分析

图 4 (a) 是在没有添加尿素的体系得到的 Pr-Co 沉积膜表面电镜图, 其放大倍数为 3 000 倍。如图 4 (a) 所示, 图中颗粒大小不均, 最大颗粒直径超过 20 μm, 最小的不到 10 μm, 排列比较紧密。图 4 (b) 则是在体系中添加尿素以后得到的 Pr-Co 沉积膜表面电镜图, 放大倍数为 5 000 倍。选择更高的倍数是因为其在 3 000 倍下显示模糊。由图 4 (b) 可知, 图中颗粒也有大有小, 但颗粒直径最大不超过 10 μm, 最小的小于 6 μm, 排列非常致密。相比之下, 图 4 (b) 颗粒直径大小总体上差异不如图 4 (a) 明显, 而且颗粒直径普遍较图 4 (a) 的小很多, 排列更加致密。因此, 体系中添加尿素有助于细化合

金膜的组成颗粒的大小,使膜的表面结构更加致密。

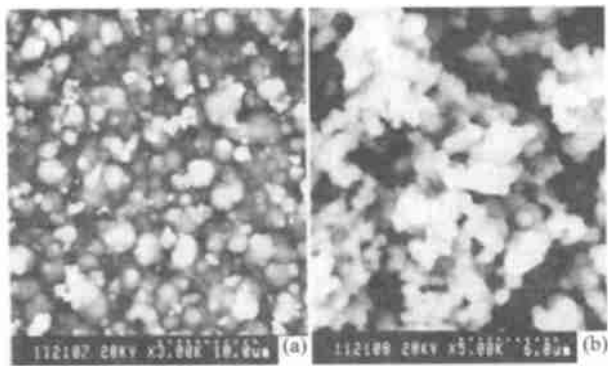


图 4 镨钴合金膜的表面扫描电镜图

Fig. 4 The SEM micrographs of Pr-Co alloy films

(a) $\text{CoCl}_2 + \text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + \text{TBAP} + \text{DMSO}$

(b) $\text{CoCl}_2 + \text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3 + \text{TBAP} + \text{H}_2\text{NCONH}_2 + \text{DMSO}$

3 总 结

本文采用恒电势法,使用甲基磺酸镨分别在两种不同的溶液中电沉积制取镨钴合金膜。在没有添加尿素的体系中,电沉积得到镨含量为 $w = 38\% \sim 42\%$ 的镨钴合金膜,附着力不强,久置会部分脱落,电镜分析得知其颗粒较大;添加了大量尿素以后,镨钴合金膜含镨在 $w = 18\% \sim 23\%$ 之间,附着力很好,久置不会脱落,其颗粒也更小。通过上述试验,我们认为采用甲基磺酸镨有利于制取高镨含量的镨钴合金,而加入适量尿素则可降低沉积液熔点,提高其电导,以及提高电沉积得到的合金膜的质量。

参考文献:

- [1] LIU G K, YANG Q Q, TONG Y X, et al. Molten salt electrodeposition of praseodymium alloy [J]. Rare Metals, 1995, 14(2): 118—120.
- [2] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中镨钴合金形成的电化学研究与其共沉积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36(2): 118.
- [3] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中电解研制镨镍合金[J]. 稀有金属, 1994, 18(6): 433—435.
- [4] 刘建平, 童叶翔, 刘冠昆, 等. 有机溶剂 DMF 中钴与镨的共沉积[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36(3): 124.
- [5] 刘冠昆, 童叶翔, 杨绮琴, 等. 有机溶剂中镨铜合金薄膜的电化学制备 // 全国电化学会议上的报告[C]. 泰安, 1997: 19—25.
- [6] AIHARA M, MISUMI S. Polarographic studies of some lanthanoids in N, N-dimethylacetamide [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1973, 46: 175—178.
- [7] DORON A. Nonaqueous electrochemistry [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1999.
- [8] ARNOLD W. Technique of organic chemistry // Organic solvents [M]. New York, London: Interscience Publishers Inc, 1955.
- [9] BIALLOZOR S, LISOWASKA-OLEKSIK A, LIEDER M. Investigations on electrodeposition of nickel from dimethylsulfoxide [J]. Electrochimica Acta, 1984, 29(2): 233—238.
- [10] 王宇. 有机溶剂中电沉积稀土—铁系金属合金的研究 [D]. 广州: 中山大学, 2002: 38—47.
- [11] POPOVYCH O, TOMKINS R P T. Nonaqueous solution chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, 1981: 283.
- [12] MORRICE E, SHEDD E S, WANG M M, et al. Preparation of cobalt-rare earth alloys by electrolysis [J]. J Met, 1969, 21(1): 34.
- [13] 中山大学金属系. 稀土物理化学常数 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 364.
- [14] 杨遇春. 稀土漫谈 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 94—98.

Preparation for Pr-Co Alloy Films in DMSO and DMSO Urea

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

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

Abstract: The codeposition of Pr-Co on a Cu electrode was investigated in CoCl_2 - $\text{Pr}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$ -TBAP-DMSO system at room temperature. Potentiostatic electrolysis was used to prepare films of various Pr contents ($38\% \sim 42\%$). It was found that the addition of urea in DMSO (4.0 mol/L) decreased the molting point of the system from 18.54 °C to 5.35 °C and increased its electroconductivity. Analysis by EDAX indicates that the urea added system can obtain more smooth and stronger adhering films ($w(\text{Pr}) = 18\% \sim 23\%$) on Cu substrate.

Key words: codeposition; potentiostatic electrolysis; DMSO; Pr-Co alloy films; urea; TBAP