

二甲基甲酰胺中镁钴合金的电沉积^{*}

王建朝¹, 何凤荣², 刘冠昆², 童叶翔²

(1. 青海师范大学化学系, 青海 西宁 810008;

2. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 研究了二甲基甲酰胺溶液中 Mg(II) 和 Co(II) 在 Pt 和 Cu 电极上的电化学反应; 用恒电位法沉积出有金属光泽、致密、附着力好的 Mg-Co 合金膜, 并用 EDAX 分析 Mg-Co 合金膜组成, 其 Mg 的质量分数可达到 18.73%, 用扫描电子显微镜 (SEM) 分析膜表面形貌, 用 X-射线衍射仪分析合金膜的形态为非晶态。

关键词: Mg-Co 合金膜; 恒电位沉积法; 二甲基甲酰胺

中图分类号: TQ153.2; O614.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0060-04

为保护地球环境, 高效率化利用能源是国际上重要研究课题。镁的密度 (1.74 g/cm^3), 只有铝的 $2/3$, 铁的 $1/4$, 在实用结构金属材料中最轻, 熔点低, 回收再生利用所需熔融能小, 资源丰富。镁作为低环境负荷型高强度轻量材料引起人们的关注。为了提高镁的耐腐蚀性能和强度, 研究了高温熔融电解制备各种镁合金的方法^[1,2], 但这些方法的工艺复杂能耗高。由于镁的标准电极电位非常负 ($E^0 = -2.37 \text{ V}$)^[3], 在水溶液中电沉积非常困难。Jean 等^[4] 研究了在有机溶剂中电沉积镁铝合金, 得到了含有 Mg 的质量分数为 7% 的镁铝合金。本文研究了室温下在有机溶剂二甲基甲酰胺 (DMF) 中 Mg(II) 的电还原以及用恒电位电解方法电沉积镁钴合金膜, 讨论了沉积电位对沉积成份的影响, 并初步探讨了其共沉积机理。

1 实验

实验所用二甲基甲酰胺 (AR) 用活化的 0.4 nm 分子筛干燥数日和减压蒸馏处理; 无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (MAR) 由上海分析试剂厂提供; CoCl_2 (AR) 和 LiClO_4 (AR) 采用重结晶和真空干燥处理; 尿素 (AR) 经真空干燥处理。实验采用三电极体系, 工作电极 (WE) 为铂丝 (面积 0.074 cm^2) 和铜片 (面积 0.60 cm^2), 其前处理为: 表面磨光→水洗→碱洗→水洗→酸活化→水洗→丙酮洗→干燥。辅助电极 (CE) 为铂片, 参比电极 (RE) 为双盐桥系统连接的饱和甘汞电极 (SCE), 文中所用的电位均相对于 SCE 的电位。实验前用通入 $\varphi = 99.99\%$ 的氩气 30 min 以赶去溶液中的氧气。整个实验在室温下进行。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; 用 Hitachi S-520 扫描电子显微镜及 Oxford ISIS 300 能谱仪分析合金形态及组成, 阴极还原产物用 D-MAX-3AX 射线衍射分析仪确定物相组成。

2 结果与讨论

2.1 Mg(II) 和 Co(II) 在 Pt 电极上的电化学反应

2.1.1 Mg(II) 在 Pt 电极上的电化学反应 因溶剂 DMF 的电导率非常低, 因此选用 LiClO_4 作为支持电解质。图 1(a) 为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ -DMF 溶液的循环伏安 (CV) 曲线。由图 1(a) 可知该体系在 Pt 电极上的阴极极限达到 -3.30 V , 阳极极限为 1.20 V , 电化学窗口为 4.50 V 。图 1(b) 为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ -DMF 中的极化曲线, 可见 -1.60 V 附近有一个还原峰, 起峰电位为 -1.30 V 。与图 1(a) 比较可认为对应于 $\text{Mg}(\text{II})$ 的还原, 即: $\text{Mg}(\text{II}) + 2\text{e} = \text{Mg}(0)$; 回扫时在 -1.20 V 附近有 1 个氧化峰, 为 Mg 的氧化, 但其氧化峰面积与还原峰面积相比相差较大, 初步可以认为 $\text{Mg}(\text{II})$ 的还原是不可逆的。在不同扫描速率 (ν) 下进行循环伏安曲线扫描, 结果如图 2(a), 可以看出, 随着 ν 的增大, 峰电位 (E_p) 逐渐负移。作 $E_p - \ln \nu$ 图得到一条直线 (图略), 进一步证明 $\text{Mg}(\text{II})$ 在 Pt 电极上所经历的过程为一步完全不可逆反应。由图 1(b) 中的还原峰可得半峰电位 ($E_{p/2}$) 与峰电位 (E_p) 之差为 0.225 V , 对于完全不可逆反应, $|E_{p/2} - E_p| = 1.857 RT / (\alpha n F)$ ^[5], 可求得电荷传递系数 $\alpha = 0.11$; 在 301 K 下的峰电流^[5]

* 收稿日期: 2001-11-05

基金项目: 教育部高等学校重点实验室访问学者基金资助项目 (H00671); 广东省自然科学基金资助项目 (011215)

作者简介: 王建朝 (1956—), 男, 副教授; 通讯联系人: 刘冠昆, Email: ceslek@zsu.edu.cn

$$i_p = 2.97 \times 10^5 \times n(c_m)^{1/2} A D_0^{1/2} v^{1/2}$$

其中, A 为电极几何面积, D_0 为扩散系数, c 为 Mg (II) 的浓度, n 为电极上总的电子转移数。

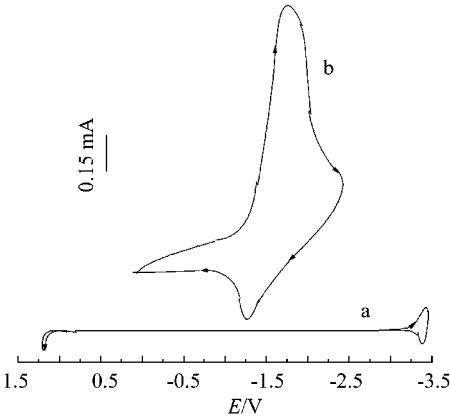


图 1 在 Pt (0.074 cm²) 电极上的 CV 曲线
Fig 1 Cyclic voltammogram on Pt (0.074 cm²) electrode
a 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF;
b 0.20 mol·dm⁻³ Mg(ClO₄)₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF
T= 301 K, v= 100 mV/s

由图 2a 的实验数据, 作 $i_p-v^{1/2}$ 图 (图 2b), 其斜率 $K = 2.96 \times 10^5 n(c_m)^{1/2} A D_0^{1/2}$, 可求得 301 K 时 0.20 mol·dm⁻³ Mg(ClO₄)₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ DMF 体系中 Mg (II) 的扩散系数 $D_0 = 2.95 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$ 。

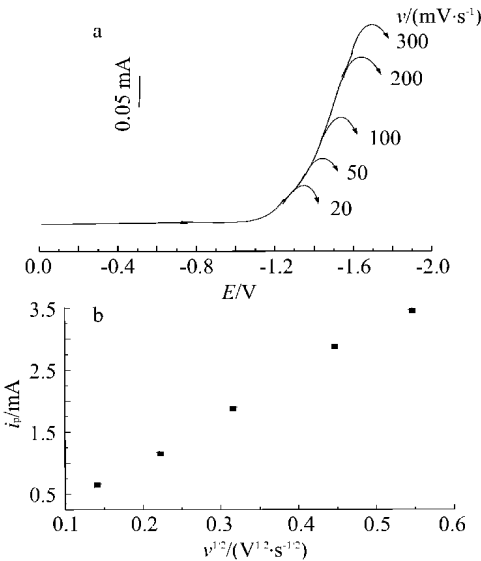


图 2 a 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF 体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线;
b 该体系中的峰电流 $i_p-v^{1/2}$ 图
Fig 2 a Cyclic voltammogram in 0.20 mol·dm⁻³ Mg(ClO₄)₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF system at different sweep rate
b $i_p-v^{1/2}$

2.1.2 Co(II) 在 Pt 电极上的电化学行为 图 3 是 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF

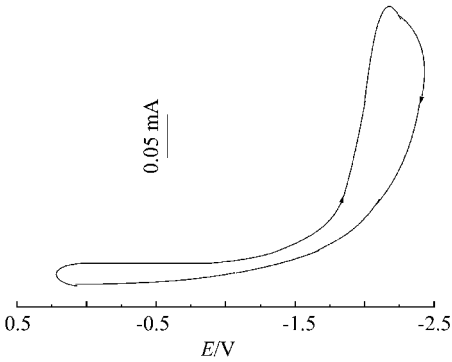


图 3 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF 体系的循环伏安曲线
Fig 3 Cyclic voltammogram of 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF system
301 K, WE: Pt, 0.073 5 cm², v= 50 mV/s

中的 CV 曲线。从图可以看出, 起峰电位为 -1.15 V, 峰电位为 -2.25 V, 可以认为出现还原峰是 Co (II) 还原为 Co, 即: $Co(II) + 2e = Co$; 电位回扫时没有很强的氧化峰, Co(II) 在 Pt 电极上的沉积为一步完全不可逆反应。同样方法可求得此体系中 Co(II) 的电荷传递系数为 $\alpha = 0.24$, 扩散系数 $D_0 = 1.34 \times 10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$ 。

2.2 Mg(II) 和 Co(II) 的电沉积

图 4 为 0.20 mol·dm⁻³ Mg(ClO₄)₂ + 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF 在 Pt 电极 (0.34 cm²) 上的 CV 曲线, 在 -2.30 V 起峰的还原峰对应于镁、钴的共沉积, 这在下面的电沉积实验中得到证实。

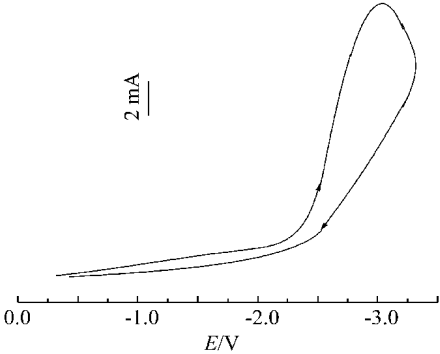


图 4 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂ + 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF 体系的循环伏安曲线
Fig 4 Cyclic voltammogram of 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂ + 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂ + 0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄ + DMF system
301 K, WE: Pt, 0.34 cm², v= 50 mV/s

图 5 是该体系在铜电极上的 CV 曲线, 可以看出, 在这 2 个电极上起峰电位几乎不变, 只是在铜电极上峰电流得到了明显的加强, 说明在铜电极上

体系的电化学反应活性更大。分别在 -2.40 , -2.60 , -2.80 , -3.00 V 电位下恒电位电沉积, 沉积时间为 15 min, 得到了镁钴合金。经能谱分析, 其中镁的质量分数分别为: 6.39%, 7.47%, 8.92%, 8.21%。Mg 的质量分数随电位负移先增大后减小, 在 -2.80 V 时沉积膜中 Mg 的质量分数最高, 为 8.92%。

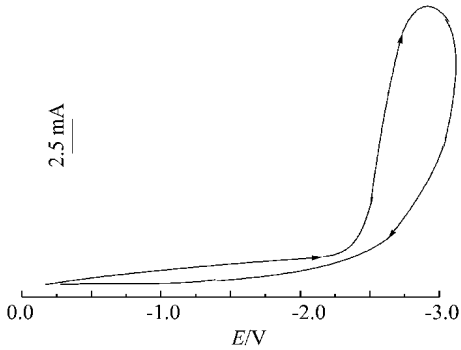


图 5 $0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CoCl}_2 + 0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4 + \text{DMF}$ 体系的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammogram of $0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CoCl}_2 + 0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4 + \text{DMF}$ system

301 K; WE: Cu 0.60 cm^2 , $\nu = 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

在上述条件下电沉积得到合金膜中 Mg 的质量分数相对较低, 为了改进沉积层质量和提高 Mg 的质量分数, 在此体系中加入 $0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的尿素, 图 6 为加入尿素后体系在铜电极上的 CV 曲线。

从图 6 可以看出, 在 $-2.20 \sim -2.40$ V 之间出现 1 个还原波, 此波对应于 $\text{Co}(\text{II})$ [实际应该是溶剂化的 $\text{Co}(\text{II})$] 的还原, 在 -2.30 V 恒电位电解 15 min, 得到了深灰色、光滑、致密的沉积层, 经能谱分析几乎全部是钴。在 -2.40 V 起峰的还原峰对应于镁钴的共同还原。尿素的加入使起峰电位正移, 峰电位负移, 峰电流减小。其原因可能是因为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 与 DMF 结构相似, 且 $-\text{NH}_2$ 上的氢未被甲基取代, 空阻效应更小, 较易与 $\text{Co}(\text{II})$ 发生配合作用, 形成了部分稳定的配合物^[6]。在该体系中用铜电极经恒电位沉积 15 min, 得到 Mg-Co 合金的组成及形态如表 1 所示。

表 1 不同电位下沉积得到 Mg-Co 合金的组成及形貌

Tab 1 Compositions and surface shaped of Mg-Co alloy films obtained at different potantail			
$\frac{E}{V}$	$\frac{w(\text{Mg})}{\%}$	$\frac{w(\text{Co})}{\%}$	沉积物形态
-2.40	17.20	82.80	黑色, 光滑, 粘附性好
-2.60	17.58	82.48	黑色, 平整, 粘附性好
-2.80	18.53	81.27	黑色, 均匀, 粘附性好
-3.00	10.74	89.26	黑色, 粗糙, 粘附性差

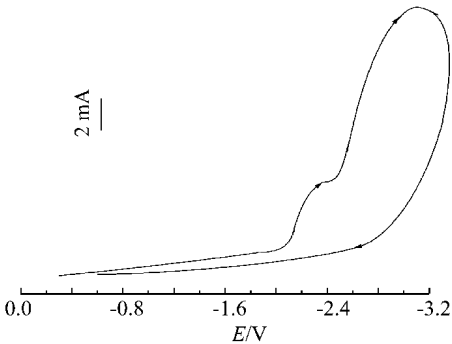


图 6 $0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CoCl}_2 + 0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4 + 0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{DMF}$ 体系的循环伏安曲线

Fig 6 Cyclic voltammogram of $0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CoCl}_2 + 0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4 + 0.030\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{DMF}$ system

301 K; WE: Cu 0.60 cm^2 , $\nu = 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

从表 1 可以看出, 合金膜中 Mg 的质量分数随沉积电位负移而逐渐增加, 在 -2.80 V 达到最大, 为 18.53%, 但沉积层的质量随电位负移而逐渐变差。在 -3.00 V 时得到的沉积层粗糙, 粘附力较差, 这是因为在较负电位下产生的严重浓差极化所致, 这一结果与未加尿素时基本一致。在本实验条件下, Mg 和 Co 的原子比可达到 1:2, 且沉积层粘附力好, 均匀光滑, 对 -2.40 V 条件下沉积得到的 Mg-Co 合金膜进行电镜扫描 (SEM) 如图 7。经 XRD 实验证实其为非晶态。

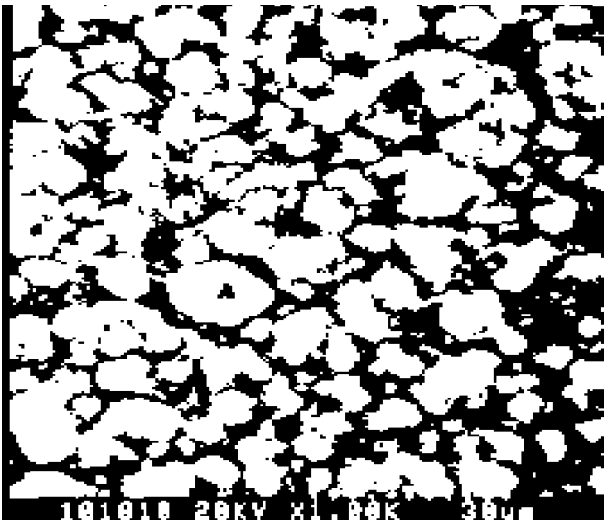


图 7 Mg-Co 合金膜的 SEM 图

Fig 7 SEM of Mg-Co alloy film

3 结 论

(1) 在 DMF 中于 Pt 和 Cu 电极上 $\text{Mg}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 的还原均为一步完全不可逆过程, 利用循环伏安曲线测得 301 K 时 $0.20\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$

+0.2 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF 体系中 Mg (II) 的扩散系数 $D_0=2.95\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和电荷传递系数 $\alpha=0.11$; Co (II) 在 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂+0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF 中的扩散系数为 $D_0=1.34\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 和电荷传递系数为 $\alpha=0.24$;

(2) 室温下利用恒电位电解技术在铜电极上电沉积可得到 Mg-Co 合金膜, 其中 Mg 的质量分数为 6.39%~8.92%;

(3) 在沉积体系中加入少量尿素, 利用恒电位电解技术沉积得到 Mg-Co 合金膜中 Mg 的质量分数为 10.74%~18.73%。

参考文献:

[1] LIU G K, YU Q X, YANG Q Q. A study on preparation of

rich yttrium magnesium middle alloy by codeposition al electrolysis molten salt[J] . J Electrochem Soc, 1985, 132(6) : 352.

[2] CATHRO K J, DEUTSCHER R L, SHARMA R A. Electrowinning magnesium from its oxide in a melt containing neodymium chloride[J] . J Appl Electrochem, 1997, 27: 404.

[3] ATKINS P W. Physical Chemistry[M] . 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998: 936.

[4] CONNOR J H, REID Jr W E, WOOD G B. Electrodeposition of metals from orgnic solutions[J] . J Electrochem Soc, 1957, 104(1) : 38—41.

[5] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods[M] . New York: John Wiley and Sons Inc, 1980: 222, 223.

[6] 刘鹏. 非水体系电沉积稀土—铁族合金薄膜的研究 [D] . 广州: 中山大学, 1998.

Electrodeposition of Mg-Co Alloy in DMF

WANG Jian chao¹, HE Feng rong², LIU Guan kun², TONG Ye xiang²

(1. Department of Chemisty, Qinghai Nomal University, Xining 810008, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The cyclic voltammetry was used to study the electrochemical behaviours of Mg (II) and Co (II) in 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂+0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF, 0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂+0.10 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF and 0.20 mol·dm⁻³ Mg (ClO₄)₂+0.030 mol·dm⁻³ CoCl₂+0.20 mol·dm⁻³ LiClO₄+DMF systems on Pt and Cu electrodes. Smooth, adhesive, uniform and metallic luster Mg-Co alloy films were prepared by potentionstatic electrolysis on Cu substrates with deposition potential ranging from -2.40 V to -3.00 V (vs. SCE) . The Mg mass concentration in the alloy films ranges from 10.74% to 18.73% analysed by EDAX. Their surface morphologies are investigated by scanning electron microscopy. According to the analysis by XRD, the alloy films are amorphous.

Key words: Mg-Co alloy; potentionstatic deposition; dimethylformamide

(上接第 59 页)

The Solvent Extraction of Palladium with Phenylthiohydantoic Acid

LUAN Tian gang¹, LI Huan ran², WU Jing hong², ZHU Xiao wen²

(1. School of Life Sciences, Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Phenylthiohydantoic acid (PTHA) is prepared and the extraction separation of palladium is studied. The optimum conditions of extraction and reextraction of Pd (II) have been investigated. The results of ICP-AES showed that the common metal ions are not extracted. This method can be used to sepearate palladium from common metals with good selectivity.

Key words: phenylthiohydantoic acid; palladium; sovlent extraction