

乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中 Tb-Ni 薄膜合金的制备^{*}

王建朝, 徐常威, 童叶翔, 刘冠昆
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 在 353 K 的乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中, Ni(II) 一步不可逆还原为 Ni, 测得 α 为 0.18 和 D 为 $1.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。Tb(III) 不能单独还原为 Tb, 但是可以被 Ni(II) 诱导共沉积。由恒电势电解法得到非晶态的 Tb-Ni 合金膜。铽的质量分数随着阴极电势的负移和 Tb(III)/Ni(II) 摩尔比增大而增大。铽的质量分数可达 84.32%。

关键词: 乙酰胺-尿素-NaBr 熔体; 电还原; 诱导共沉积; Tb-Ni; 非晶态合金

中图分类号: O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 01-0119-02

稀土-镍合金具有贮氢密度大等优点, 为氢的贮存提供了方便^[1]。酰胺和一些碱金属卤化物熔盐体系有低的熔点^[2,3], 而且具有较强的导电能力^[4]。测得乙酰胺-尿素($w=27\%$) NaBr($w=12\%$) 熔体在 353 K 时的电导率为 $9 \text{ ms} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。徐常威等^[5]已在乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中电沉积出 Y-Ni 合金。本文研究了乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中 Tb(III) 和 Ni(II) 的电还原过程; Tb 与 Ni 的共沉积; 沉积膜的表面形态和结构状态以及改变沉积电势, 改变 Tb(III)/Ni(II) 摩尔比对合金成分的影响。为稀土-镍合金的生产提供理论依据。

1 实验部分

NiCl₂ 由 NiCl₂ · 6H₂O 在 393 K 下抽真空得到; Tb(NO₃)₃ 由 Tb₄O₇ 和浓 HNO₃ 经化学反应后在 pH=5~6 条件下重结晶, 再在 413 K 下真空干燥制得, 所有试剂的纯度为分析纯。把干燥过的乙酰胺, 尿素($w=27\%$) 和 NaBr($w=12\%$) 放进电解池, 混合均匀, 在 353 K 的油浴中加热熔融作为本体熔体。研究电极为面积 0.180 cm^2 的 Cu($w=99.9\%$) 丝, 辅助电极为光谱纯石墨, 参比电极为 Ag/乙酰胺-urea-NaBr。使用 HDV-7B 晶体管恒电势仪, HD-1A 型低频-超低频信号发生器, 3086 X-Y 函数记录仪, 在氮气($w=99.99\%$) 气氛下进行电化学测量; 使用 Cu($w=99.9\%$) 薄片作为电沉积基体, 用 EDAX 分析沉积物的组成; D/MAX 3AX 射线衍射仪分析沉积物的物相及结构状态。

2 结果和讨论

图 1a 是 Cu 电极在乙酰胺-尿素-NaBr 本体熔体

中的循环伏安图, 353 K, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 阴极极限为 -1 V, 阳极极限为 0 V。图 1b 是 Cu 电极在 Tb(NO₃)₃ ($0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 本体熔体中的循环伏安图, 可看到 -0.55 V 开始有还原电流, 但在 -0.55 ~ -1.0 V 的电势区域进行恒电势电解, 得不到沉积物。因此, 说明 Tb(III) 不能单独还原为 Tb。

图 2 是 Cu 电极在 NiCl₂ ($0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 本体熔体中不同扫描速度下的循环伏安图。负扫时出现一还原峰, 起峰电势为 -0.30 V。在这个峰的电势区域内进行电沉积, 沉积物用 EDAX 分析为 Ni, 说明

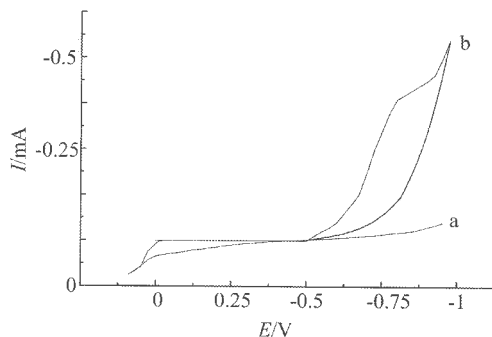


图 1 铜电极在本体熔体中 (a) 和在 Tb(NO₃)₃ ($0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 本体熔体中 (b) 的 CV 曲线

Fig. 1 CV curves on Cu electrode in acetamide-urea-NaBr (a) and in Tb(NO₃)₃ ($0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) -acetamide-urea-NaBr 353 K, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

此还原峰为 Ni(II) 还原为 Ni 的还原峰。阴极峰电势随扫描速度增大而负移, 且阴极峰电流对扫描速度平方根作图具有良好的线性关系。因此, 可认为 Ni(II) 在 Cu 电极上还原为 Ni 是一步不可逆

^{*} 收稿日期: 2001-12-03;

基金项目: 高等学校重点实验室访问学者基金资助项目 (01-079-314101)

作者简介: 王建朝 (1956-), 男, 副教授, 访问学者, 工作单位为青海师范大学化学系, 青海 西宁 81008;

通讯联系人: 童叶翔; E-mail: cedc@zsu.edu.cn.

的过程。据图 2 数据可求得传递系数 α 为 0.18 和

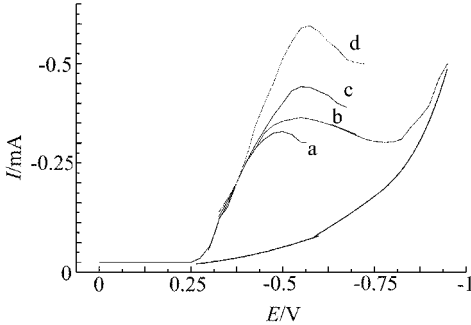


图 2 铜电极在 $\text{NiCl}_2(0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ - 本体熔体中的 CV 曲线

Fig. 2 CV on Cu electrode in $\text{NiCl}_2(0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ - acetamide-urea-NaBr 353 K; $v/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$: a 30; b 50; c 70; d 90 $\text{Ni}(\text{II})$ 的 D 为 $1.44\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

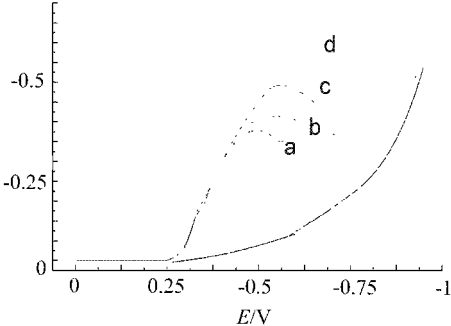


图 3 铜电极在 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ - $\text{NiCl}_2(0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 本体熔体中的极化曲线图

Fig. 3 CV curves on Cu electrode in $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ - $\text{NiCl}_2(0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ -acetamide-urea-NaBr, 353 K, $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

图 3 为铜丝电极在 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3(0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ - $\text{NiCl}_2(0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 本体熔体中的极化曲线图。由图 3 选择合适电势，进行恒电势电解。沉积物由 EDAX 分析为 Tb Ni 合金，证实 $\text{Ni}(\text{II})$ 诱导 $\text{Tb}(\text{III})$ 发生了诱导共沉积。保持 NiCl_2 浓度为 $0.03\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 不变，改变 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度，分别为 $0.08\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.16\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在不同电势下进行电解 30 min，所得沉积物 EDAX 分析结果分别

列于表 1 中组分 1 和 2。表 1 的结果说明：铽在合金中的质量分数随着阴极电势的负移而增大。比较表 1 中组分 1 和 2，可看出 $\text{Tb}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ 摩尔比越大，铽在沉积合金中的质量分数也相应增加。

沉积膜与铜基体结合很强膜为灰黑色，用扫描电子显微镜观察其表面可看出，膜均匀分布在基体上。对沉积膜进行 X 射线衍射分析，分析结果为 Tb - Ni 是以非晶态合金状态存在的。

表 1 30 min 后不同沉积电势、不同 $\text{Tb}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ 摩尔比沉积所得 Tb Ni 膜中 Tb 的质量分数

Tab. 1 The mass fractions of Tb in deposit Tb-Ni films at different cathode potentials and $\text{Tb}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ molar ratios after 30 min

E/V	组分 1		组分 2	
	$w/\%$	$r/\%$	$w/\%$	$r/\%$
-0.60	5.59	2.14	11.91	4.65
-0.70	8.75	3.42	15.62	6.40
-0.80	12.97	5.22	20.71	8.80
-0.90	41.56	20.81	77.16	55.52
-1.00	46.41	24.42	84.32	66.52

1) 为原子质量分数

参考文献:

[1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.

[2] GAMBINO M, BROS J P. Capacite calorifique de l' uree et de quelques melanges eutectiques a base d' duree entre 30 et 140 °C[J]. Thermochemica Acta, 1988, 127: 223— 236.

[3] McMANIS G E, FLETCHER A N, BLISS D E, et al. Electrochemical characteristics of simple nitrate+ amide melts at ambient temperatures[J]. J Electroanal Chem, 1985, 190(1+ 2): 171— 183.

[4] LIU L Z, LIU P, TONG Y X, et al. Electrodeposition on formation of Er-Co alloy in urea-NaBr molten[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Suryatseni, 1999, 38(3): 119— 120.

[5] 徐常威, 袁定胜, 童叶翔, 等. 酰胺低温熔盐中 Y-Ni 合金薄膜的电化学制备[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(4): 127— 128.

(转第 122 页)

表 1 甲醇解的 GC/MS 结果
Tab 1 GC/MS results of methanolysis

保留时间/min	组分	w/%
6.41	glucose	90.7
7.40	glucose	
7.55	glucose	
8.31	glucose	
6.74	galactose	7.3
6.81	galactose	
7.12	galactose	
8.07	galactose	
7.74	xylose	2

参考文献:

[1] 吴东儒. 糖类的生物化学[M] . 北京: 高等教育出版社, 1987.
[2] 吴雄宇, 林永成, 冯爽, 等. 南海海洋红树林内生真菌 1356 #代谢产物研究[J] . 热带海洋, 2001, 20(4) : 21.
[3] ZANETTA J P, TIMMERMAN P, LERO Y. Detemination of constituents of sulphated proteoglycand using a methanolysis procedure and gas chromatography/mass spectrometry of heptafluoroborate derivatives[J] . Glycoconjugate J, 1999, 16: 617 — 627.
[4] BIERMANN C J, MCGINNIS G D. Analysis of carbohydrates by GLC and MS[M] . Boca Raton, Florida: CRC Press Inc, 1989.

Study of Isolation and Composition of the Extracellular Polysaccharide of Marine Endophytic Fungus No. 1356 from the South China Sea

HU Gu-ping, SHE Zhi-gang, WU Yao-wen, LIN Yong-cheng, WU Xiong-yu

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

Abstract: A fungus extracellular polysaccharide W₂₁ was extracted from marine mangrove endophytic fungus (No. 1356) from the South China Sea. Its composition was investigated by methanolysis and trimethylsilylation followed by GC/MS andsis.

Key words: mangrove endophytic fungus; extracellular polysaccharide; methanolysis

(接第 120 页)

Preparation of Tb-Ni Alloy Film in Acetamide-urea-NaBr Melt

WANG Jian-chao, XU Chang-wei, TONG Ye-xiang, LIU Guan-kun

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

Abstract: Electroreduction of Ni (II) to Ni in acetamide-urea-NaBr melt at 353 K is irreversible in one step. The α and D were determined as 0.18 and $1.44 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Tb (III) is not reduced to Tb alone, but can be inductively codepositly with Ni (II). The content of terbium increases with the shifting the cathode potential to negative direction and the increasing of molar ratio Tb (III) / Ni (II). The mass fraction of terbium in deposit reaches 84.32%. The Tb-Ni film alloys electrodeposit is amorphous.

Key words: acetamide-urea-NaBr; electroreduction; inductive codeposition; Tb-Ni; amorphous alloy