

二甲基亚砷中 Dy 和 Co 的电化学行为^{*}

何凤荣, 王 宇, 刘冠昆, 沙励嫦

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 利用循环伏安法和计时电流法研究了室温下 Dy 和 Co 在二甲基亚砷中的电化学行为: Dy(III) 和 Co(II) 在 Pt 电极上分别为一步不可逆还原为 Dy(0), Co(0); 研究了不同浓度的支持电解质对 Dy(III) 的传递系数的影响; 测定并得到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Dy}(\text{NO}_3)_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + \text{DMSO}$ 体系中 Dy(III) 的扩散系数 $D_0 = 2.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (298 K) 和传递系数 $\alpha = 0.14$. 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CoCl}_2 + 0.486 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + \text{DMSO}$ 体系中 Co(II) 的 $D_0 = 1.35 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (298 K) 和 $\alpha = 0.24$; 并测出 Dy(III) 和 Co(II) 可在 Pt 电极上诱导共沉积生成 Dy-Co 合金.

关键词: Dy; Co; 二甲基亚砷; 扩散系数; 传递系数; 诱导共沉积

中图分类号: O614.33; TG153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 06-0042-04

稀土及其合金在功能材料方面具有独特的优越性. 稀土 Dy 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. Dy 和过渡金属形成的合金薄膜可用作磁记录和磁光记录介质. 目前这种合金薄膜的制备方法主要有: 高频溅射、真空蒸发^[1]、紫外真空^[2]和高温熔盐^[3~5], 这些方法存在仪器设备庞大、操作条件复杂、成本昂贵等问题. 在有机溶剂^[6]和低温熔盐中电沉积稀土合金膜可简化设备和降低成本, 为稀土及其合金的利用提供了广阔的应用前景. 本文研究了室温下二甲基亚砷(DMSO)中 Dy(III) 和 Co(II) 的电化学行为; 并讨论了在 Pt 电极上 Dy(III) 和 Co(II) 的共沉积行为.

1 实 验

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^[7]; 无水 Dy(NO₃)₃ 是用 Dy₂O₃ ($w = 99.9\%$) 与浓 HNO₃(AR) 反应后经真空干燥得到; 支持电解质 LiClO₄(AR) 和 CoCl₂(AR) 经重结晶和真空干燥处理. 实验采用三电极体系, 工作电极为 Pt ($w = 99.9\%$, $A = 0.05 \text{ cm}^2$), 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), 所用的电势均相对于 SCE 的电势. 实验前通入 $\varphi = 99.99\%$ 的 N₂ 30

min 以赶去溶液中的 O₂. 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. 溶液中的 Dy(NO₃)₃ 和 CoCl₂ 质量浓度用 EDTA 络合滴定法测定.

2 结果与讨论

2.1 Dy(III) 在 Pt 电极上的电化学行为

2.1.1 Dy(III) 的循环伏安曲线 图 1a 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + \text{DMSO}$ 在 Pt 电极上的循环伏安曲线, 可知阴极极限电位为 -3.4 V , 阳极极限电位为 1.2 V , 电化学窗口为 4.6 V . 图 1b 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Dy}(\text{NO}_3)_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + \text{DMSO}$ 体系的循环伏安曲线. 电位负扫时出现一个阴极还原峰, 起峰电位为 -1.63 V , 峰电位为 -1.77 V , 与曲线 a 相比较可认为此还原峰是 Dy(III) 的还原引起的, 即 $\text{Dy(III)} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Dy(0)}$.

图 2 是不同扫描速率下 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Dy}(\text{NO}_3)_3 + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + \text{DMSO}$ 体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线. 从图可以看出峰电位随扫描速率的增加而负移, 且从峰电位 (E_p) 对扫描速率的对数 ($\ln v$) 作图是一条直线 (见图 3a), 认为 Dy(III) 在 Pt 电极上的还原是一步完成的不可逆过程^[8].

* 基金项目: 广东自然科学基金资助项目 (960002)

收稿日期: 2001-02-19; 作者简介: 何凤荣 (1974-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 刘冠昆.

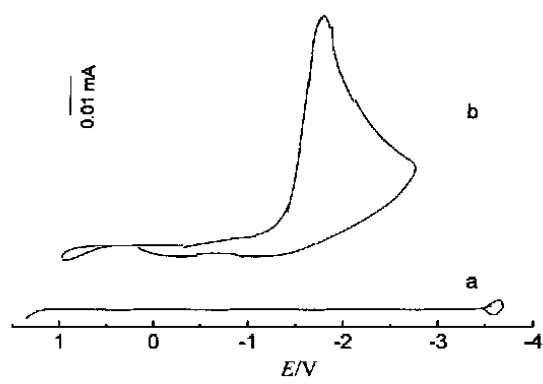


图 1 Dy(III) 体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线
Fig 1 Cyclic voltammogram on Pt electrode of Dy(III)
a LiClO₄+ DMSO; b Dy(NO₃)₃+ LiClO₄+ DMSO
298 K, $\nu=50\text{ mV/s}$, $A(\text{Pt})=0.05\text{ cm}^2$

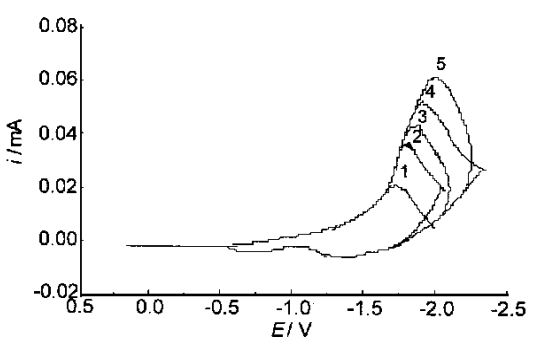


图 2 Dy(NO₃)₃+ LiClO₄+ DMSO 体系
在不同扫描速率下的循环伏安曲线
Fig 2 Cyclic voltammogram of Dy(NO₃)₃+
LiClO₄+ DMSO at different scan rate
曲线 1~5 $\nu/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$ 为: 20, 30, 40, 50, 60
电极: Pt, $A=0.05\text{ cm}^2$

对于某一个具体不可逆过程, 在一定温度下, 峰电位与传递系数的关系可表示为

$$E_p = K + RT/(2\alpha n_a F)$$

式中, K 为常数, 其推导见文献[8]. 因此由直线的斜率, 可求得传递系数 $\alpha=0.13$.

不可逆反应的半峰电位 $E_p/2$ 与峰电位 E_p 之差^[8]

$$|E_p/2 - E_p| = 1.857RT/(\alpha n_a F)$$

其中, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为实验温度, α 为传递系数, n_a 为电极上速控步骤电子转移数. 通过不同扫描速率下的 $E_p/2$ 和 E_p 值得到 $\alpha n_a=0.43$ (平均值), 因为 $n_a=3$, 所以传递系数 $\alpha=0.14$, 与上述值相近.

298 K 时峰电流 $i_p=2.97\times 10^5 n\times (\alpha n_a)^{1/2}\times A\times c\times D_0^{1/2}\times \nu^{1/2}$ [8], 其中 A 为电极几何面积, D_0 为扩散系数, c 为的浓度为电极上总的电子转移数. 作 $i_p-\nu^{1/2}$ 图为一 条直线(图 3b), 由其斜率可求得 298 K 此体系的扩散系数 $D_0=2.86\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. 利用同样方法可求得 294 K 时 Dy(III) 的扩散系数为 $D_0=1.90\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 比前者小, 这是因为克服 DMSO 的粘滞阻力需要一定的能量.

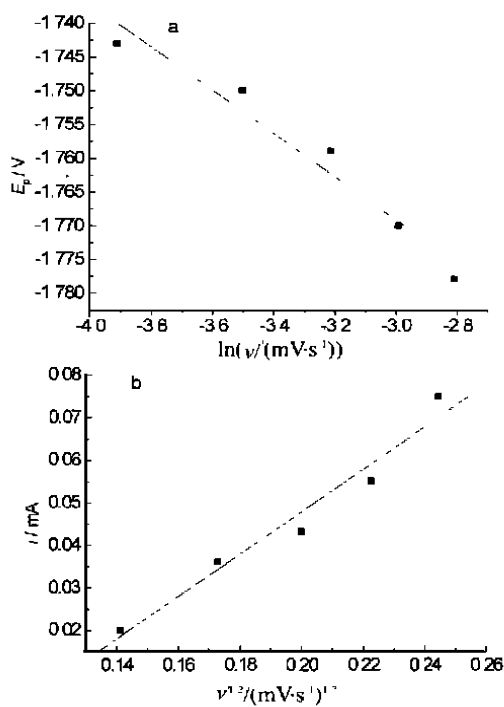


图 3 Dy(NO₃)₃+ LiClO₄+ DMSO 体系
的峰电位和峰电流与扫描速度曲线
Fig. 3 Plot of E_p versus $\ln \nu$ and i_p versus
 $\nu^{1/2}$ at different scan Dy(NO₃)₃+ LiClO₄+ DMSO system
a $E-\ln \nu$; b $i_p-\nu^{1/2}$

2.1.2 计时电流曲线 图 4a 为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Dy(NO₃)₃+ $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiClO₄+ DMSO 体系在 Pt 电极上电位从 0.015 V 阶跃至 -1.74 V 时的计时电流曲线. 对于电位阶跃后任一瞬间的非稳态极限扩散电流 i_d 与时间 t 的关系遵从 Cottrell 方程式^[8]

$$i_d = nFAc(D_0/\pi t)^{1/2}$$

作 $i_d-t^{-1/2}$ 图表现为一条直线(图 4b). 可由直线

的斜率求出在 Dy(III) 此体系中的扩散系数 $D_0=4.39\times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

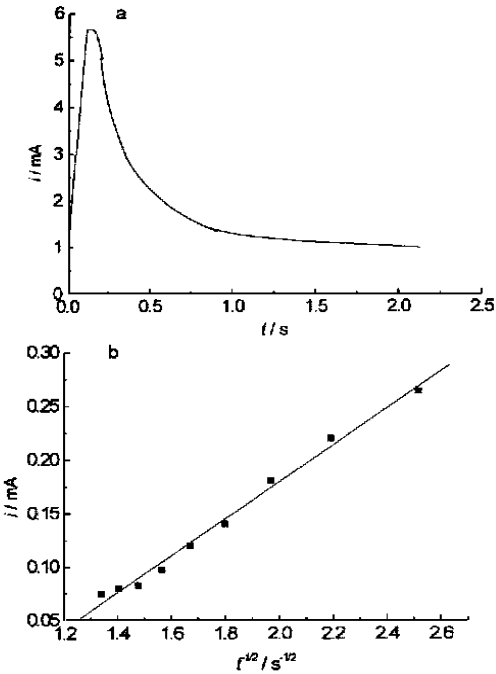


图 4 Dy(NO₃)₃+LiClO₄+DMSO 体系的
计时电流曲线(a)和 $i_d-t^{-1/2}$ (b)

Fig. 4 The curve of potentiostatic current-time (a)
and $i_d-t^{-1/2}$ (b) in Dy(NO₃)₃+LiClO₄+DMSO
电极: Pt, $A=0.05\text{ cm}^2$; $T=298\text{ K}$

2. 1. 3 支持电解质浓度对传递系数的影响 表 1 是不同支持电解质浓度对 Dy(III) 还原的影响. 从表 1 中可以看出: 起峰电位几乎保持不变, 峰电位随浓度增加而向正方向移动, 但 αn 呈先增大后减小, 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4$ 时传递系数达到最大, 这表明 LiClO_4 加入后可增加溶液的电导率, 降低电活性物质在迁移传递中的作用, 因此 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4$ 更有利于 Dy(III) 在阴极上的还原.

2. 2 Co(II) 在 Pt 电极上的电化学行为

2. 2. 1 Co(II) 的循环伏安曲线 Co(II) 在 Pt 电极上起峰电位为 -1.15 V , 峰电位为 -2.125 V (图 5), 可以认为出现还原峰是 Co(II) 还原为 Co, 即 $\text{Co}^{2+}+2\text{e}^-\rightarrow\text{Co}$, 电位回扫时没有很强的氧化峰. 从峰电位 (E_p) 对扫描速率的对数 ($\ln v$) 作图为一 条直线, 认为 Co(II) 在 Pt 电极上的还原是一步完成的不可逆过程. 同上述一样求得传递系数 $\alpha=0.24$.

表 1 不同浓度的支持电解质对
Dy(III) 的还原电位的影响¹⁾

Tab. 1 Effect of different support electrolyte
concentrations on the reduce potential of Dy(III)

$c(\text{LiClO}_4)$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	起峰电位 V	峰电位 V	αn	α
0	-1.65	-2.25	0.11	0.035
0.006	-1.65	-1.97	0.24	0.079
0.0135	-1.64	-1.94	0.27	0.090
0.100	-1.64	-1.77	0.42	0.141
0.500	-1.64	-1.73	0.38	0.127

1) $c(\text{Dy(III)})=0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; 电极: Pt;
 $v=50\text{ mV/s}$; $T=298\text{ K}$

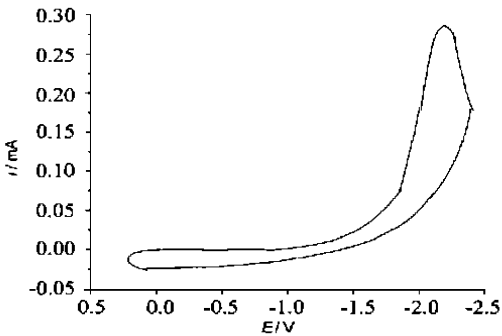


图 5 CoCl₂+LiClO₄+DMSO 体系的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammogram on Pt
electrode in CoCl₂+LiClO₄+DMSO

$T=298\text{ K}$; 电极: Pt, $A=0.05\text{ cm}^2$, $v=50\text{ mV/s}$

同理作 $i_p-v^{1/2}$ 图, 为一直线, 其斜率 $2.97\times 10^5\times n\times(\alpha n_a)^{1/2}\times A\times c\times D_0^{1/2}$, 可求得 298 K 此体系中 Co(II) 的 $D_0=1.35\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

2. 2. 2 计时电流曲线 作 $0.02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ CoCl}_2+0.486\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ LiClO}_4+\text{DMSO}$ 体系在 Pt 电极上电位从 0.096 V 阶跃至 -2.0 V 时的计时电流曲线. 当体系达到稳态时, 利用 Cottrell 方程式^[8]作 $i_d-t^{-1/2}$ 图表现为一条直线. 同理, 可由直线的斜率求出在此体系中 Co(II) 的扩散系数 $D_0=1.18\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

2. 3 Co(II)+Dy(III) 在 Pt 电极上的电化学行为

Dy(III) 的起峰电位为 -1.63 V (图 1b), Co(II) 的起峰电位为 -1.15 V (图 5), Dy(III)+Co(II) 混合体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线出现 2 个转折 (图 6), 第一个起峰电位为 -1.25 V , 为 Co(II) 的还原, 比单独的 Co 的还原电位要负, 第二个起峰电位为 -1.60 V , 为 Dy(III) 的还原, 比单

独的 Dy 的还原电位要正, 两者电位相差 0.35 V, 与在水溶液中 $E_{Dy^{3+}/Dy} = -2.35\text{ V}^{[9]}$, $E_{Co^{2+}/Co} = -0.227\text{ V}$, 两者相差 2.123 V 相比, 可认为 DM-SO 溶液中在 Pt 电极上 Dy+Co 诱导共沉积. 体系在 Pt 电极上负于-1.60 V 进行恒电位沉积均可得到致密、黑色、有金属光泽的 Dy-Co 合金膜.

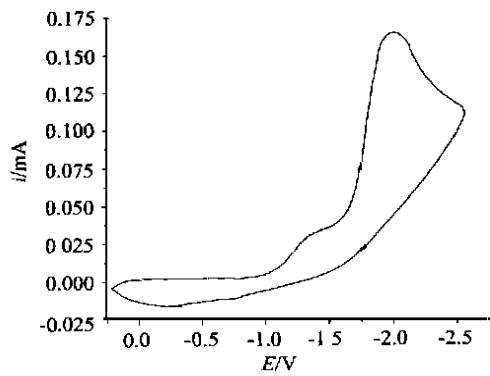


图 6 Dy (NO₃)₃+CoCl₂+DMSO 在 Pt 电极上的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram on Pt electrode of

Dy (NO₃)₃+CoCl₂+DMSO system

$c(Dy(NO_3)_3) = 0.02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(CoCl_2) = 0.02\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$;

$A(Pt) = 0.05\text{ cm}^2$; $T = 298\text{ K}$; $v = 50\text{ mV/s}$

参考文献:

[1] VERSHININA L V, ZAKHAROV N D, SKLYUYEV S Z, et al. Crystallization processes and magnetic transfor-

mations in amorphous Dy-Co films[J]. Phys Met Metall, 1988, 66(2): 62- 67.

[2] ZHIGALOV V S, ZHURAVLEV A V, FROLOV G I. Temporal instability of the magnetic of amorphous Dy-Co films[J]. Phys Met Metall, 1991, 72(3): 69- 75.

[3] LIU G K, TONG Y X, HONG H C, et al. Electrochemical investigation on the formation of Dy-Fe alloy in molten chlorides[J]. J Rare Metals, 1996, 15(4): 270- 275.

[4] TONG Y X, LIU G K, YANG Q Q, et al. Electroreduction of Dy³⁺ on Ni cathode in molten chlorides[J]. J Rare Metals, 1996, 14(4): 271- 274.

[5] LIU G K, TONG Y X, HONG H C, et al. Studies on formation of Dy-Co alloys and preparation in chloride melt by molten salt electrolysis[J]. Rare Metals, 1996, 15(3): 179

[6] YOSHIHARA M, TOSHISHIGA F, NOBUKO Y, et al. Pulsed electrodeposition of Dy-Fe[J]. J Alloys and Compounds, 1993, 193: 23- 25.

[7] JANZ G J, TOMKINS R P T. Nonaqueous electrolytes handbook, V (II) [M]. New York and London: Academic Press INC, 1973. 129, 1062

[8] BARD A J, FAULKNER L R. Electrochemical methods, fundamentals and applications[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980. 223, 223, 253.

[9] BARD A J. Encyclopedia of electrochemistry of the elements VI [M]. New York and Basel: Marcel Dekker INC, 1976.

Eletrochemical Behaviour of Dysprosium and Cobalt in Dimethylsolfoxide

HE Feng rong, WANG Yu, LIU Guan kun, SA Li chang

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

Abstract: The eletrochemical behaviours of Dy (III) and Co (II) at ambient temperature in DMSO were studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry. At Pt eletrode Dy (III) and Co (II) were reduced to Dy (0) and Co (0) through one step irreversible eletrode reaction respectively. The influence of different eletrolyte concentration on the transfer coefficient of Dy (III) was also discussed. The diffusion coefficient $D_0 = 2.86 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (298 K) and transfer coefficient $\alpha = 0.14$ of Dy (III) and the diffusion coefficient $D_0 = 1.35 \times 10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (298 K) and transfer coefficient $\alpha = 0.24$ of Co (II) were measured. The codeposition of Dy (III) and Co (II) on Pt electrode belongs to induced codeposition.

Keywords: dysprosium; cobalt; dimethylsolfoxide; difficient coefficient; transfer coefficient; induced-codeposition