

二甲基亚砷中 Er-Co 合金膜的电化学制备^{*}

李高仁, 袁定胜, 童叶翔, 刘冠昆, 徐常威

(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 $\text{ErCl}_3\text{-CoCl}_2\text{-LiClO}_4$ -二甲基亚砷 (DMSO) 体系中的 Er-Co 在铜电极上的共沉积, 利用恒电位电解法制备出了 Er 的不同质量百分含量的 Er-Co 合金膜. 0.08 mol/L ErCl_3 -0.1 mol/L CoCl_2 -0.1 mol/L LiClO_4 -二甲基亚砷溶液在 -2.58 V (vs SCE) 时恒电位电解得到了表面均匀、附着力好、有金属光泽的黑色沉积膜, 应用 EDAX 和 XRD 分析了沉积膜组成及形态.

关键词: 共沉积; 恒电位电解; 二甲基亚砷 (DMSO); Er-Co 合金

中图分类号: O641.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 06-0125-02

稀土及其合金具有磁、光、电等特殊性能, 因而被广泛应用于各种功能材料中, 其中 Er-Co 合金膜主要应用于磁性、磁光材料. 其目前主要采用真空镀和离子溅射法来制备, 所需的仪器和设备要求都很高, 但又由于稀土金属的活性, 其在水溶液中的电化学沉积很困难, 在熔盐体系中电解又需在较高的温度下完成, 若能在室温条件下用电沉积的方法制备出稀土金属及其合金, 则可极大地提高基在功能材料中的应用范围^[1-4]. 本文研究了室温条件下在 LiClO_4 -二甲基亚砷 (DMSO) 体系中电沉积 Er-Co 合金膜的条件, 通过从 $\text{ErCl}_3\text{-CoCl}_2\text{-LiClO}_4$ -DMSO 体系中进行恒电位电解, 在铜电极上得到了附着力较好、有金属光泽的非晶态 Er-Co 合金膜.

1 实验部分

无水 ErCl_3 用 Er_2O_3 ($w \geq 99.99\%$) 与盐酸 (AR) 反应得到 $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 后, 再控温在 393 K 下真空脱水制得^[5,6]. DMSO (CP) 用 0.4 nm 活化分子筛干燥后, 经减压蒸馏提纯处理^[7]. 实验采用三电极体系, 工作电极为铜片 (纯度为 99.9%, 面积为 0.025 cm^2), 辅助电极为铂片, 参比电极使用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极 (SCE), 本文出现的电势均为相对于该参比电极的电势. 实验在氩气氛下进行测试, 使用 HDV-7C 晶体管恒电位仪, HD-1A 型低频超低频函数发生器, 3086X-Y 函数记录仪进行电化学测量, 阴极还原产物用 D/MAX-3AX 射线衍射分析确定

物相构成, 用 Oxford SIS300 能量色散谱仪分析沉积物的表面组成.

2 结果与讨论

采用循环伏安法对 0.01 mol/L LiClO_4 -DMSO 体系进行研究. 图 1a 为 0.01 mol/L LiClO_4 -DMSO 体系在铜电极上的循环伏安曲线, 由此图可知其阴极极限电位为 -3.50 V, 阳极极限电位为 0.30 V, 电化学窗口为 3.80 V, 图 1b 为 0.01 mol/L CoCl_2 -0.1 mol/L LiClO_4 -DMSO 体系的循环伏安曲线, 在此图中出现一个阴极还原峰, 其起峰电势为 -1.23 V, 峰电势为 -2.13 V, 与图 1a 比较, 可以认为在峰电势为 -2.13 V 下出现的还原峰对应于 Co^{2+} 还原, 即 $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$.

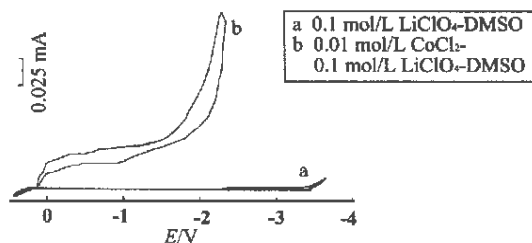


图 1 Cu 电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram on Cu electrode

温度 303 K, 扫描速率 0.04 V/s, 面积为 0.025 cm^2

图 2 是 0.01 mol/L CoCl_2 -0.01 mol/L ErCl_3 -0.1 mol/L LiClO_4 -DMSO 体系在铜电极上的循环伏安曲线, 图中出现 2 个还原峰, 起峰电势分别为 -1.25 V, -2.18 V, 与图 1 进行比较可认为第 1 个还原峰对应于 Co^{2+} 的还原, 第 2 个峰应

* 基金项目: 广东省千百十人才工程基金资助项目 (00-079-421005)

收稿日期: 2001-09-24; 作者简介: 李高仁 (1977-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 童叶翔.

是 Er^{3+} 与 Co^{2+} 的共沉积峰, 在以下的电沉积试验中也得到了证明.

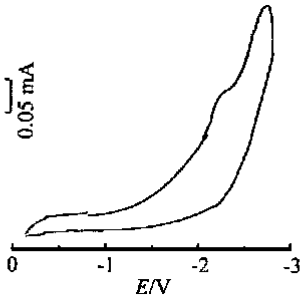


图 2 0.01 mol/L CoCl_2 -0.01 mol/L ErCl_3 -0.1 mol/L LiClO_4 -DMSO 体系在铜电极上的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammogram on Cu electrode in CoCl_2 - ErCl_3 - LiClO_4 -DMSO system

温度 303 K, 扫描速率 0.04 V/s, 面积为 0.025 cm^2

以紫铜片为研究电极, 在电位分别为 -2.50 , -2.55 , -2.58 , -2.65 V 下对 0.1 mol/L CoCl_2 -0.08 mol/L ErCl_3 -0.1 mol/L LiClO_4 -DMSO 进行恒电位分解, 电解时间为 40 min, 所得实验结果如表 1 所示, 随着沉积电位的负移, 稀土 Er 的质量浓度先增加而后又减少, 在沉积电位为 -2.58 V 时, 沉积层中稀土 Er 的质量浓度可达到 56.79%, 且有很好的附着力.

表 1 铜阴极上 Er-Co 合金镀层的组成及形态				
Tab 1 Composition and surface shape of Er-Co alloy on Cu electrode				
沉积电势 V	沉积时间 min	w/%		沉积物形态
		Er	Co	
-2.50	40	45.61	54.39	灰黑色, 附着力不好
-2.55	40	56.27	43.73	黑色, 有较好的附着力
-2.58	40	56.79	43.21	黑色, 有金属光泽, 附着力好
-2.65	40	50.84	49.16	棕黑色的均匀光滑表面, 附着力一般.

图 3 为 0.1 mol/L CoCl_2 -0.08 mol/L ErCl_3 -0.1 mol/L LiClO_4 -DMSO 溶液在 -2.58 V 下进行恒电位电解所得沉积物的 X 射线衍射图, 图中 3 个峰均为基体铜的衍射峰, 说明所沉积的合金膜为非晶态.

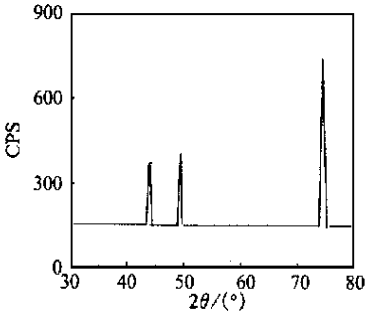


图 3 恒电位电解后所得合金膜的 XRD 图

Fig 3 X-ray diffraction pattern of alloy film

参考文献:

[1] KUMBAR P P, LOKHANDE C D. Electrodeposition of yttrium from a nonaqueous bath[J]. Metal Finishing, 1995, 93(4): 28.

[2] NORIMIKI U H, TOHRU A K. Preparation and magnetic properties of Co-Gd amorphous alloy films by electroplating method[J]. Materials Science and Engineering, 1998, 99: 105.

[3] 童叶翔, 刘冠昆, 何山, 等. 二甲基亚砷溶剂中 Y-Ni 合金膜的制备[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 448.

[4] LIU P, YANG Q, TONG Y, et al. Electrodeposition of Gd-Co film in organic bath[J]. Electrochemical Acta, 2000: 2147-2152.

[5] 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. 254.

[6] 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, 1986. 254.

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

Preparation for Er-Co Alloy Film in DMSO

LI Gao ren, YUAN Ding sheng, TONG Ye xiang, LIU Guan kun, XU Chang wei

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

Abstract: The codeposition of Er-Co on Cu electrodes was investigated in ErCl_3 - CoCl_2 - LiClO_4 -DMSO system at room temperature. Potentiostatic electrolysis was used to prepare films of various Er contents. EDAX and XRD indicated that black, lustrous and strongly adhering film on Cu substrate was obtained by potentiostatic electrolysis at -2.58 V (vs SCE) in 0.1 mol/L CoCl_2 -0.08 mol/L ErCl_3 -0.1 mol/L LiClO_4 -DMSO solution.

Keywords: codeposition; potentiostatic electrolysis; DMSO alloy; Er-Co alloy