

## 酰胺低温熔盐中 Y-Ni 合金薄膜的电化学制备\*

徐常威, 袁定胜, 童叶翔, 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:** 用恒电流电解法在乙酰胺-尿素-溴化钠熔体中电沉积出 Y 的质量分数( $w(Y)$ )高达 87.50% 的 Y-Ni 合金, 在铜片上获得附着力强的合金薄膜. 实验结果显示电沉积出的 Y-Ni 合金中的  $w(Y)$  随着电流密度增大而增大. 在低电流密度获得的是带有金属光泽的银白色合金薄膜, 在高电流密度获得的是黑色的合金薄膜.

**关键词:** Y-Ni 合金; 恒电流; 乙酰胺-尿素-溴化钠

**中图分类号:** O641.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 04-0127-02

稀土-镍合金具有优良的贮氢性能受到人们的重视, 这类合金具有贮氢密度大, 还具有吸、放速度快和受氢中杂质影响小等优点, 从而为氢的贮存和运输提供了方便<sup>[1]</sup>. 在低温熔盐中沉积制备稀土-镍合金, 能简化生产过程、降低成本以及控制合金的组成. 选择乙酰胺-尿素-溴化钠熔体, 选择这熔体作为溶剂是由于其有尿素-溴化钠熔体导电能力强和溶解和研究相关无机盐的能力大<sup>[2]</sup>的优点, 另一方面这熔体又有乙酰胺-尿素的熔点低<sup>[3]</sup>的优点, 其熔点可高达 318 K, 操作很方便. 杨绮琴等<sup>[4]</sup>报道已在乙酰胺-尿素-溴化钠熔体电沉积出 Nd-Co、Eu-Co、Pr-Co 稀土合金. 本文研究从乙酰胺-尿素-溴化钠熔体中制备 Y-Ni 合金薄膜的条件, 为 Y-Ni 合金的生产提供理论依据.

### 1 实验部分

$\text{NiCl}_2$  由  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在 393 K 下抽真空脱去结晶水得到.  $\text{YCl}_3$  采用干法制备, 由相应的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  经化学反应<sup>[5]</sup>选择制得, 所有试剂均为分析纯. 按干燥过的乙酰胺、尿素 ( $w = 27\%$ ) 和溴化钠 ( $w = 12\%$ ) 顺序放进电解池, 混合均匀, 在油浴中加热熔融, 控温为 353 K.

研究电极为 Pt 丝 ( $0.127 \text{ cm}^2$ ), 辅助电极为光谱纯石墨, 参比电极为 Ag/乙酰胺-urea-NaBr, 研究电极的电势均为相对于参比电极的数值. 使用 HDV-7B 晶体管恒电位仪, HD-1A 型低频-超低频信号发生器, 3086 X-Y 函数记录仪, 在氮气 ( $w = 99.999\%$ ) 气氛下进行电化

学测量. 使用 Cu 薄片作为电镀基体, 用 EDAX 分析沉积物的组成.

### 2 结果和讨论

体系以铂丝为研究电极的电化学窗口如图 1 所示, 阴极极限为  $-0.68 \text{ V}$ , 阳极极限为  $+0.75 \text{ V}$ , 电化学窗口为  $1.43 \text{ V}$ .

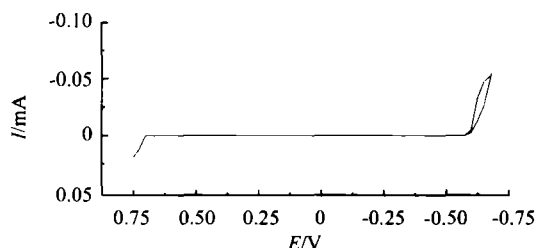


图 1 铂丝 ( $0.127 \text{ cm}^2$ ) 研究电极在乙酰胺-尿素-溴化钠中的 CV 曲线

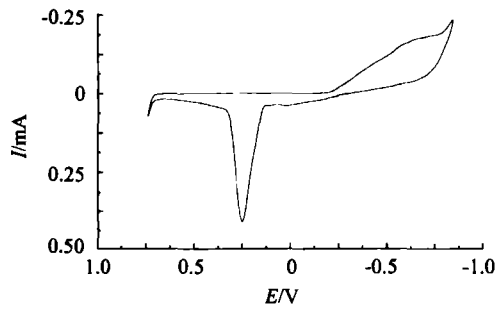
Fig. 1 The CV curve of Pt wire working electrode ( $0.127 \text{ cm}^2$ ) in acetamide-urea-NaBr melt  
实验条件:  $0.1 \text{ V/s}$ ,  $353 \text{ K}$

图 2 为  $\text{NiCl}_2$  ( $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) - 乙酰胺-尿素-溴化钠中的 CV 曲线, 可看到  $-0.6 \text{ V}$  和  $+0.25 \text{ V}$  附近分别有 1 个还原峰和 1 个氧化峰; 图 3 为  $\text{YCl}_3$  ( $0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) -  $\text{NiCl}_2$  ( $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) - 乙酰胺-尿素-溴化钠中的 CV 曲线, 可看到  $-0.48 \text{ V}$  和  $+0.23 \text{ V}$  附近分别有 1 个还原峰和 1 个氧化峰.

比较图 2 和图 3 中的 CV 曲线, 可见加入  $\text{YCl}_3$  后, 阴极峰电流与阳极峰电流均明显加强, 此时阴极峰除了包含  $\text{Ni}(\text{II})$  的电还原外还有  $\text{Y}(\text{III})$  的电还原. 在  $\text{YCl}_3$  ( $0.17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) -  $\text{NiCl}_2$

\* 基金项目: 广东省千百十人才工程基金 (00-079-421005)

收稿日期: 2001-06-01; 作者简介: 徐常威 (1975-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 童叶翔.

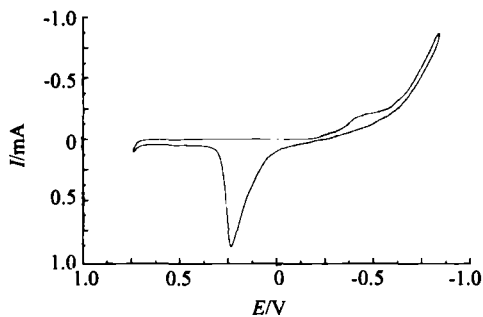
图2 铂丝 (0.127 cm<sup>2</sup>) 研究电极在 $\text{NiCl}_2$  (0.03 mol·L<sup>-1</sup>) -

乙酰胺-尿素-NaBr 的 CV 曲线

Fig.2 The CV curve of Pt wire working electrode in

 $\text{NiCl}_2$  (0.03 mol·L<sup>-1</sup>) -acetamide-urea-NaBr melt

实验条件: 0.1 V/s, 353 K

图3 铂丝 (0.127 cm<sup>2</sup>) 研究电极在 $\text{YCl}_3$  (0.17 mol·L<sup>-1</sup>) -

乙酰胺-尿素-NaBr 的 CV 曲线

Fig.3 The CV curve of Pt wire working electrode

in  $\text{YCl}_3$  (0.17 mol·L<sup>-1</sup>) -acetamide-urea-NaBr melt

实验条件: 0.1 V/s, 353 K

(0.03 mol·L<sup>-1</sup>) - 乙酰胺-尿素-溴化钠熔体中  
在铜片上进行恒电流沉积, 结果如表 1 所示.

从表 1 可看出, 稀土 Y 的质量分数随电流密度增大而增大, 在电流密度为 4.2 mA·cm<sup>-2</sup> 时, 稀土  $w(\text{Y})$  可达 87.50%, Y 和 Ni 的原子数比可达 9:2, 说明在乙酰胺-尿素-溴化钠熔体中沉积稀土合金是可行的. 镀层都比较均匀光滑、致密附着力强, 颜色随电流密度增大而加深. 对在 2.3 mA·cm<sup>-2</sup> 下沉积得到的合金膜进行 SEM 电镜扫描, 观察到其粒子大小为 100 ~ 200 nm, 接近纳米材料的要求.

表 1 不同电流密度下的 Y-Ni 沉积膜的组成

Tab.1 The compositions of Y-Ni deposition films  
at different current densities

| 恒电流密度<br>(mA·cm <sup>-2</sup> ) | $w(\text{Y})$<br>% | $w(\text{Ni})$<br>% | 电镀时间<br>min | 镀层颜色      |
|---------------------------------|--------------------|---------------------|-------------|-----------|
| 0.9                             | 0.68               | 99.32               | 60          | 银灰色, 金属光泽 |
| 2.3                             | 18.76              | 81.24               | 40          | 灰色        |
| 3.0                             | 51.00              | 49.00               | 40          | 黑色        |
| 3.8                             | 78.84              | 21.16               | 40          | 黑色        |
| 4.2                             | 87.50              | 12.50               | 20          | 黑色        |

## 参考文献:

- [1] 徐光宪. 稀土[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [2] 刘鹏. 尿素-无机盐低温熔盐体系的电化学研究[D]. 广州: 中山大学, 1994.
- [3] McMANIS G E, FLETCHER A N, BLISS D E, et al. The electrochemistry of nitrate - amide melts: reactions of nickel and copper in nitrate - amide melts [J]. J Electroanal, 1985, (190): 171 - 183.
- [4] 杨绮琴, 刘冠昆, 童叶翔, 等. 酰胺-无机盐熔体中诱导共沉积稀土-铁族合金的研究[A]. 见: 第九届全国电化学会议论文摘要集[C]. 山东, 1997.
- [5] 中山大学金属学系. 稀土物理化学常数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.

## Electrochemical Preparation of Y - Ni Alloy Film in Low Temperature Amide Molten Salt

XU Chang-wei, YUAN Ding-sheng, TONG Ye-xiang, LIU Guan-kun, SHA Li-chang

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

**Abstract:** The codeposition of Y-Ni alloy on Cu electrodes was investigated in acetamide-urea-NaBr melt containing  $\text{YCl}_3$  and  $\text{NiCl}_2$  at 353 K. Galvanostatic electrolysis was used to prepare the Y-Ni films. The films with strong adhesion on Cu were obtained. The experimental results also show that the content of Y in Y-Ni increases with the increasing of current density. The films obtained at low current density are silver with metallic lustre while at high current density it is in black color.

**Keywords:** Y-Ni alloy; galvanostatic; acetamid-urea- NaBr melt