

p -甲苯磺酸稀土盐-有机溶剂体系中电沉积 Eu-Co 和 Nd-Co^{*}

刘 鹏 童叶翔 杨绮琴 杨燕生

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

关键词 p -甲苯磺酸铕, p -甲苯磺酸钕, Eu-Co 电沉积, Nd-Co 电沉积

分类号 O 646. 54

稀土金属的氧化还原电位相当负, 一般难以在水溶液中电沉积出来, 但可在有机电解液中进行试验. Meoller 等选择了醋酸钕、溴化钕、硝酸镧作电解质, 无水乙二醇作溶剂, 电沉积了钕、钕-镧^[1]. 近年来, 人们选用甲酰胺、DMF 作溶剂, 氯化稀土、硝酸稀土作溶质, 电沉积了钕-钴、钕-铁、镧-铁、钕-钕合金^[2~5]. 在上述文献中, 所用的稀土盐在有机溶剂中的溶解度小, 因而电解质总浓度低 (0. 1 mol/L), 导致较严重的浓差极化; 同时由于难以除掉氯化稀土或硝酸稀土所含的水份, 故沉积薄膜含氧化物. 因此, 找寻在有机溶剂中溶解度大且易脱水的稀土盐, 是有机电解液中电沉积稀土及合金的关键.

p -甲苯磺酸钠是有机电合成中使用的 1 种导电盐, 在有机溶剂中有较大的溶解度, 且甲苯磺酸根难以被氧化. 在电合成中, 生成了 p -甲苯磺酸稀土盐, 并可作为电沉积稀土金属及其合金的电解质. 本文报导的是在 p -甲苯磺酸铕-DMSO 中电沉积铕-钴合金和在 p -甲苯磺酸钕-DMF 中电沉积钕-钴合金.

1 实 验

DMSO (AR) 和 DMF (AR) 经真空蒸馏后, 加入分子筛除水; 支持电解质 $(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ 按文献 [6] 制备; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 120℃ 下真空脱水. p -甲苯磺酸稀土盐由氧化稀土 (99. 95%) 和 p -甲苯磺酸 (AR) 反应而得, 不同稀土元素反应条件及制备过程是不同的.

Pt (99. 9%) 和 Cu (99. 95%) 作研究电极, 辅助电极为光谱纯石墨, 参比电极为 SCE, 通过盐桥连接到电解池; 把氩气通进电解液中除氧, 电化学实验在氩气氛下进行.

2 结果和讨论

合成的 p -甲苯磺酸铕和 p -甲苯磺酸钕在有机溶剂, 如 DMF、DMSO、甲酰胺中的溶解度相当大. 含结晶水的 p -甲苯磺酸稀土盐在 120℃ 下真空脱水, 可得脱水盐. 在大气中, 常温下, 含结晶水的 p -甲苯磺酸铕或 p -甲苯磺酸钕会失水, 并保持干爽状态. 由此可见, p -甲苯磺酸铕和 p -甲苯磺酸钕的水合物容易脱水, 而且易于保存其无水盐.

从循环伏安曲线, 可知 $(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ -DMSO 溶液的阴极界限为 -1. 8 V, 阳极界限为 +1. 0 V, 电化学窗口为 2. 8 V; $(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ -DMF 溶液的阴极界限为 -1. 9 V, 阳极界限为 +1. 3 V, 电化学窗口为 3. 2 V.

在上述本底溶液中加入脱了水的 p -甲苯磺酸铕或 p -甲苯磺酸钕, 进行电化学测量. 图 1 所示的为 Pt 电极在 $p\text{-(CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Eu-CoCl}_2\text{-(}n\text{-Bu)}_4\text{BF}_4\text{-DMSO}$ 溶液中的循环伏安曲线. 在图中出现 2 个阴极波, 分别由于钴离子还原为钴 (电位较正的波) 和铕离子还原

* 国家自然科学基金 (29273150) 资助项目

收稿日期: 1997-12-26 刘 鹏, 男, 31 岁, 博士研究生

铈 (电位较正负的波) 引起的; 相应地出现了 2 个阳极溶出峰, 即铈的溶出峰 (电位较负的) 和钴的溶出峰 (电位较正的). 在 -1.2 V 下用铜作阴极进行电解, 得到有金属光泽的沉积薄膜, 经 EDAX 分析, 其组成为 $w(\text{Eu}) 18.23\%$ 和 $w(\text{Co}) 81.75\%$.

在 $p-(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4)_3\text{Nd}-\text{CoCl}_2-(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4\text{-DMF}$ 溶液中测得的循环伏安曲线, 也象图 1 那样出 2 个阴极波和 2 个阳极峰, 相应钴离子还原为钴、铈离子还原为铈和铈的溶出、钴的溶出. 在 -1.0 V 下恒电位电解, 沉积物的组成为 $w(\text{Nd}) 30.16\%$ 和 $w(\text{Co}) 69.84\%$. XRD 分表明, 沉积物呈现非晶态结构.

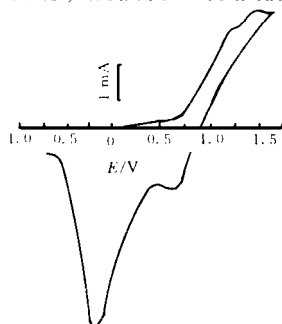


图 1 Pt 电极 (0.5 cm^2) 在 $p-(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4)_3\text{Eu}$ (0.04 mol/L)- CoCl_2 (0.10 mol/L)- $(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4$ (0.04 mol/L)- DMF 的 CV, 25°C , 0.10 V/s

Fig. 1 CV of Pt electrode in $p-(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4)_3\text{Eu}-\text{CoCl}_2-(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4\text{-DMSO}$

上述初步的试验结果表明, 所合成的 p -甲苯磺酸铈或 p -甲苯磺酸钕在有机溶剂中溶解度大, 容易脱水及保持干燥状态, 作为在有机电解液中电沉积稀土钴合金的电解质是有前途的.

参 考 文 献

- 1 Moeller T, Zimmerman P. Some observations on the electrolysis of solutions of rare-earth metal salts in basic solvents. *Science*, 1954, 120: 539
- 2 Usuzaka N, Yamaguchi H, Watanabe T. Preparation of samarium-cobalt thin films and magnetic properties. *Mater Sci Engng*, 1988, 99: 105
- 3 Yoshimura N. Nd-Fe electrodeposition in organic electrolyte. *Denki Kagaku*, 1994, 62: 982
- 4 Matsuda Y. Pulsed electrodeposition of Dy-Fe. *J Alloy Compd*, 1993, 193: 23
- 5 Sato Y. Electrodeposition Sm-Co in formamide solution. *Chemistry Letters*, 1990, 4: 471
- 6 House H. Preparation of the tetrafluoroborates. *J Org Chem*, 1971, 36: 2371

Electrodeposition of Eu-Co and Nd-Co in p -Toluenesulfonate of Rare Earth-Organic Solvent

Liu Peng^{*} Tong Yexiang Yang Qiqin Yang Yansheng

Abstract Europium toluenesulfonate and neodymium toluenesulfonate were prepared for the first time. These salts have high solubility in organic solvent and can be dehydrated easily. The cyclic voltammograms of Pt electrode in $p-(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4)_3\text{Eu}-\text{CoCl}_2-(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4\text{-DMSO}$ and $p-(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4)_3\text{Nd}-\text{CoCl}_2-(n\text{-Bu})_4\text{BF}_4\text{-DMF}$ were measured respectively, which indicate the rare earth-cobalt can be electrodeposited. The films of Eu-Co and Nd-Co were obtained by potentiostatic electrolyzing.

Keywords europium toluenesulfonate, neodymium toluenesulfonate, dimethylsulfoxide, dimethylformamide, electrodeposition of Eu-Co, electrodeposition of Nd-Co

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275