

2006-05-28

Electrochemical Preparation of Gd-Ni Alloy Film in Acetamide-urea-NaBr Melt

Bi-Qing CHEN

Jian-Chao WANG

Chen-Yu GUO

Jin-Gui WANG

Qing LIU

Recommended Citation

Bi-Qing CHEN, Jian-Chao WANG, Chen-Yu GUO, Jin-Gui WANG, Qing LIU. Electrochemical Preparation of Gd-Ni Alloy Film in Acetamide-urea-NaBr Melt[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(2): 227-231.

DOI: 10.61558/2993-074X.1728

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss2/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2006) 02-0227-05

乙酰胺 尿素 -NaBr 熔体中 Gd-Ni 合金的电化学制备

陈必清, 王建朝*, 郭承育, 王金贵, 刘 青

(青海师范大学化学系, 青海 西宁 810008)

摘要: 熔盐电解法制取稀土合金功能材料具有低成本等优点. 本文选取 353 K 的乙酰胺 尿素 -NaBr 熔体, 应用循环伏安法研究镍于该熔体 (含 $0.063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-3} \text{NiCl}_2$)、Pt/Cu 电极上的还原. 实验表明, $\text{Ni}(\text{II}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{0})$ 是一步完全不可逆反应, 测得在 Pt 上 $\text{Ni}(\text{II})$ 的传递系数 $\alpha = 0.28$, 扩散系数 $D_0 = 4.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Cu 上 $\alpha = 0.22$, $D_0 = 6.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 以 Cu 作基底, $\text{Gd}(\text{III})$ 于该熔体不能单独还原为 $\text{Gd}(\text{0})$, 但可以被 $\text{Ni}(\text{II})$ 诱导共沉积. 由恒电位法电解得到的 Gd-Ni 合金, $\text{Gd}(\text{0})$ 的含量随电解电位、 $\text{Gd}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ 摩尔比及电解时间的变化而变化. 控制电解电位为 -0.75 V , $\text{Gd}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ 摩尔比为 1:1, 电解 20 min 所得合金膜是非晶态的.

关键词: 乙酰胺 尿素 -NaBr 熔体; 扩散系数; 诱导共沉积; Gd-Ni 合金膜; 非晶态

中图分类号: TG 179

文献标识码: A

稀土及其合金膜被广泛应用在磁、光、电及超导等功能材料领域, 目前主要由高频溅射、真空蒸发、紫外真空或高温熔盐法制得^[1-4], 这些方法的工艺、设备复杂, 成本较高. 如由电沉积法来制备稀土合金膜, 即可简化工艺流程并降低成本. 由于稀土金属的活泼性, 在水溶液中沉积非常困难, 故其电沉积大多在非水体系中进行^[5-8]. 乙酰胺、尿素和一些碱金属卤化物熔盐体系具有较低的熔点^[9-10], 且其导电能力也较强, 本文选择了乙酰胺 尿素 -NaBr 作为研究体系^[11], 研究 $\text{Gd}(\text{III})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$ 在该熔体 (353 K) 中的电化学行为和 Gd-Ni 合金膜的诱导共沉积, 沉积膜的表面形貌以及沉积电位、 $\text{Gd}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ 摩尔比及电解时间对合金成分的影响.

1 实验部分

电化学测试装置: 三电极系统, 研究电极 (WE) 为 Pt 丝 (99.9%, 0.015 cm^2) 或 Cu 丝 (99.9%, 0.35 cm^2), 辅助电极 (CE) 为 Pt 片 (99.9%), 参比电极 (RE) 为 $\text{Ag} | \text{乙酰胺 尿素 -NaBr}$, 以下所指的电位均相对于此. 按比例称取尿素 (37%, by mass, 下同) 乙酰胺 -NaBr 放入三电极

电解池, 353 K 油浴恒温, 通氩气吹赶空气及水分, 待完全熔化后, 即成参比电极. 研究电极每次使用前均须经蒸馏水洗 稀盐酸洗 蒸馏水洗 丙酮洗 吹干后方可使用, 电沉积所用铜片 (99.9%) 经金相砂纸打磨抛光后按上述清洗处理.

试剂: NiCl_2 由 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A. R., 莱阳双双化工公司) 在 413 K 下真空脱水得到; 乙酰胺 (A. R., 天津科密欧化学试剂中心) 在 318 K 下真空干燥 2 h; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 由 Gd_2O_3 (99.9%, 北京稀土新材料公司) 和 HNO_3 (A. R., 天津化学试剂三厂) 反应后, 于 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 下重结晶, 再于 383 K 真空干燥备用. 尿素 (A. R., 北京化工厂); NaBr (A. R., 西安化学试剂厂).

仪器: 使用 HDV-7C 晶体管恒电位仪 (福建三明无线电二厂)、3086 X-Y 函数记录仪 (四川仪表四厂)、HD-1A 型低频 超低频讯号发生器 (福建三明无线电二厂) 作循环伏安测试. 膜组成由 NCA 型 X 射线能量色散谱仪 (英国 OXFORD 公司) 作 EDS 分析; 表面形貌用 JSM-5610LV 型低真空扫描电子显微镜 (SEM) (日本电子株式会社) 观察. 用

D/MAX-3AX射线衍射仪(日本理学电机)分析沉积物的物相及结构状态.

2 结果和讨论

2.1 Gd()的循环伏安(CV)曲线

图 1a 示出在乙酰胺 尿素-NaBr 熔体中, Gd()或 Ni()于 Cu 电极上的循环伏安曲线,扫描电位区间 - 1.2 ~ 0 V,扫速 50 mV/s 电化学窗口为 1.2 V,如图. 在含有 Gd(NO₃)₃ (0.03 mol · L⁻¹)的乙酰胺 尿素-NaBr 熔体中,其循环伏安曲线(b)于 - 0.68 V 处开始产生还原电流,但没有明显的还原峰,还原电流的出现可能是熔体中微量水的析氢现象所致. 电解实验表明,如于 - 0.68 ~ - 1.0 V 的电位区间作恒电位电解,得不到沉积物. 由此说明 Gd()在该熔体的电化学窗口范围内不能单独还原为金属 Gd

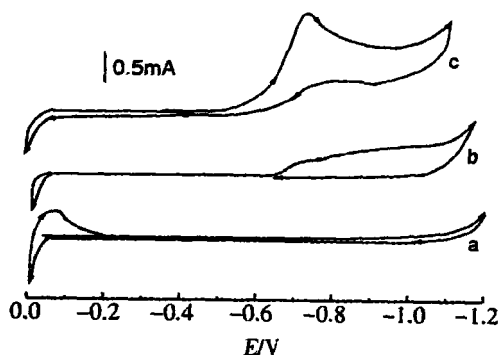


图 1 不同组成的乙酰胺 尿素-NaBr 熔体于 Cu 电极上的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the acetamide-urea-NaBr melt with different composition at Cu electrode (scan rate 50mV/s)
a) acetamide-urea-NaBr melt, b) Gd(NO₃)₃ (0.03 mol · L⁻¹) -acetamide-urea-NaBr, NiCl₂ (0.063 mol · L⁻¹) -acetamide-urea-NaBr melt

2.2 乙酰胺 尿素-NaBr 熔体中 Ni()的电化学行为

图 1c 是 NiCl₂ (0.063 mol · L⁻¹)在乙酰胺 尿素-NaBr 熔体中于 Cu 电极上的 CV 曲线,其负扫时出现一还原峰,起峰电位约 - 0.55 V,峰电位 - 0.83 V 左右. 与图 1a 比较,可认为此峰对应于 Ni()的还原. 实验同时表明,该还原峰电位 (E_p)

随扫速 ()增加而负移,且 E_p随 ln(v/mV · s⁻¹)变化成直线关系 (见图 2),证明 Ni()的还原为一步不可逆反应. 据此,可从半峰电位 (E_{p/2})与峰电位 (E_p)之差,即 | E_{p/2} - E_p | = 1.857RT/ nF,求得电荷传递系数 (平均值) = 0.22 又据峰电流 i_p = 0.496nF(nFD₀ /RT)^{1/2}Ac (式中 A 为电极几何面积, D₀为扩散系数, c 为电活性物浓度). 以 i_p ~ v^{1/2}作图亦成良好的线性关系^[12] (见图 3),其斜率 K = 0.496nF(nF/RT)^{1/2}D₀^{1/2}Ac,由此而求得 353 K 时 NiCl₂ (0.063 mol · L⁻¹) 乙酰胺 尿素-NaBr 熔体之 Ni()的扩散系数 D₀ = 6.05 × 10⁻⁷ cm² · s⁻¹. 同理求得,该体系在 Pt 电极上的 = 0.28, D₀ = 4.63 × 10⁻⁵ cm² · s⁻¹.

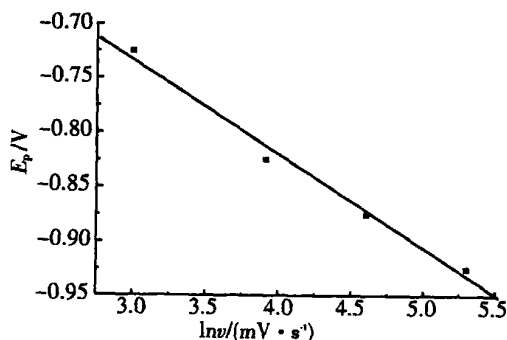


图 2 Ni()在乙酰胺 尿素(NaBr)熔体中于 Cu 电极上的 E_p ~ ln(v/mV · s⁻¹)线性关系

Fig 2 Variation of the E_p with ln(v/mV · s⁻¹) for Ni() in acetamide-urea-NaBr melt at Cu electrode

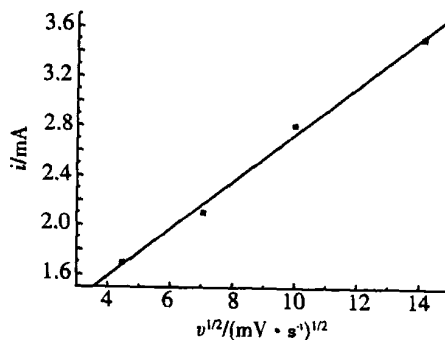


图 3 Ni()在乙酰胺 尿素(NaBr)熔体中于 Cu 电极上的 i_p ~ v^{1/2}变化关系

Fig 3 Variation of i_p with v^{1/2} for the Ni() in acetamide-urea-NaBr melt at Cu electrode

2.3 Gd与Ni的共沉积及影响因素

1) Gd()与Ni()的共沉积

图 4 示出在含有 $Gd(NO_3)_3$ ($0.03 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 和 $NiCl_2$ ($0.063 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 乙酰胺-尿素-NaBr熔体中于 Cu 电极上的循环伏安曲线. 与图 1c 比较, 起峰电位 (-0.43 V) 及峰电位 (-0.79 V) 均有所正移, 峰电流明显增大. 峰电位正移原因虽可能是微量水的氢还原峰所致, 但也说明此时电极上的还原反应有所变化, 有可能是 Gd() 与 Ni() 发生了诱导共沉积. 据图 4, 选择在 -0.75 V 下于 Cu (99.9%) 片上作恒电位电解, 沉积物为灰黑色, 其组分经 EDS 分析含有 Gd 和 Ni, 证实 Ni() 诱导 Gd() 发生了诱导共沉积.

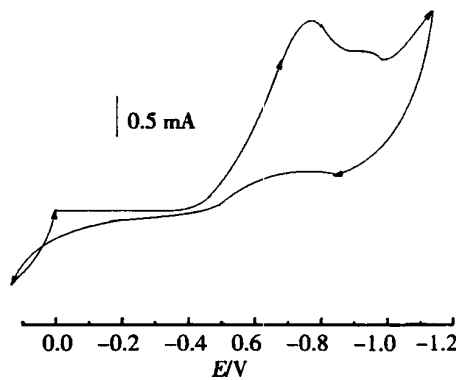


图 4 $NiCl_2$ ($0.063 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)- $Gd(NO_3)_3$ ($0.030 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 在乙酰胺-尿素-NaBr熔体中于 Cu 电极上的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammogram of the $NiCl_2$ ($0.063 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)- $Gd(NO_3)_3$ ($0.03 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)-acetamide-urea-NaBr melt at Cu electrode scan rate: 50 mV/s

2) 影响 Gd-Ni 合金膜成分的因素

() 实验表明, 在 $Gd(NO_3)_3$ ($0.063 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)- $NiCl_2$ ($0.063 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中于不同电位下电解 20min 得到的沉积膜, 其 Gd 含量随着电解阴极电位的负移而快速增加, 然后逐渐降低. 这可能是因为当电解阴极电位接近上述伏安扫描的阴极极限电位时, 沉积电流变大, 沉积膜的粘附性降低所致. 实验同时表明, 当沉积膜的 Gd 含量较低时, 膜层在铜基体上的结合力较强, 表面致密、均匀; 当 Gd 含量增加到一定程度, 膜的粘附性降低, 外表呈黑色的沉积层易脱落. 组

成经 EDS 分析, 结果见表 1. 由表可见, 在电解电位为 -0.75 V 下所得沉积膜的 Gd 含量最大.

表 1 不同电解电位下沉积的 Gd-Ni 合金膜的 Gd 含量

Tab 1 Content of Gd in the Gd-Ni alloy film deposited at different electrolysis potentials (353 K, Gd()/Ni() molar ratio in melt = 1:1, 20 min)

V	Gd content/% (by mass)	Gd content/% (by mol)
-0.65	9.60	3.81
-0.75	26.61	11.92
-0.85	19.88	8.47
-0.95	21.28	9.16

() 改变 Gd()/Ni() 的摩尔比, 实验条件同前, 控制阴极电位 -0.75 V 恒电位电解 20 min, 所得沉积膜成分如表 2 所列. 由表可见: 随着 Gd()/Ni() 摩尔比的增大, 合金膜中 Gd 含量先增加后减少. 这可能是因为, 在较低的浓度区间, Gd(0) 的电还原量因 Gd() 浓度增加而增加, 但如浓度增至一定程度时, 因体系中的浓差极化进一步增大, 从而导致沉积膜中 Gd 含量减少.

表 2 Gd-Ni 合金膜 Gd 含量与熔体中 Gd()/Ni() 摩尔比的变化关系

Tab 2 Content of Gd in the Gd-Ni alloy film deposited at -0.75 V with different molar ratio of Gd()/Ni() in melt (353 K, -0.75 V , 20 min)

Gd()/Ni()	Gd content/% (by mass)	Gd content/% (by mol)
0.5:1	1.14	0.43
1:1	26.61	11.92
1.5:1	10.82	4.33
2:1	10.72	4.29

() 表 3 列出 $Gd(NO_3)_3$ ($0.126 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)- $NiCl_2$ ($0.063 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 乙酰胺-尿素-NaBr 熔体在控制阴极电位 -0.75 V , 不同电解时间下所得沉积膜的 Gd 含量, 由表可见, 随着电解时间的延长, Gd 含量不断减少. 这可能是因为 Ni 的沉积速率比 Gd 快, 故随时间之延长, 两者的含量差增大.

表 3 不同沉积时间所得 Gd-Ni合金膜中的 Gd含量

Tab 3 Content of Gd in the Gd-Ni alloy film deposited at - 0.75 V in different electrolysis time (353K, - 0.75 V, Gd()/Ni() molar ratio in melt = 2 : 1)

t/min	Gd content/%	
	(by mass)	(by mol)
10	23.57	10.32
20	10.72	4.29
30	8.58	3.38
40	3.57	1.36

2.4 沉积物的结构及物相分析

图 5 示出 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ($0.126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) - NiCl_2 ($0.063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) - 乙酰胺 尿素 - NaBr 熔体于恒电位 - 0.75 V 下电解 20 min 所得沉积膜的 XRD 谱线, 图中除了显示铜基体的 3 个衍射峰 (d 值分别为 2.04, 1.77, 1.26) 外, 无其他峰, 表明该沉积膜中的 Gd-Ni 合金是以非晶态形式存在的. 图 6 是该

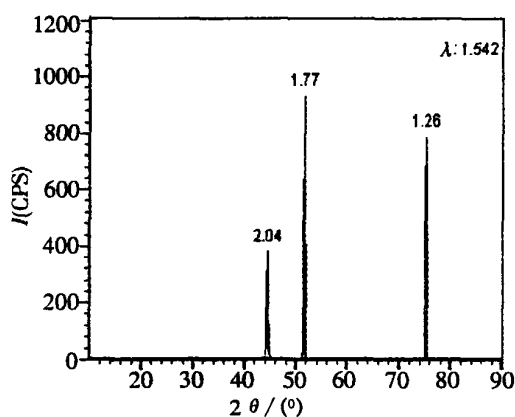


图 5 Gd-Ni合金膜的 XRD 谱

Fig 5 XRD patterns of the Gd-Ni alloy film (deposited at - 0.75 V, 20 min)

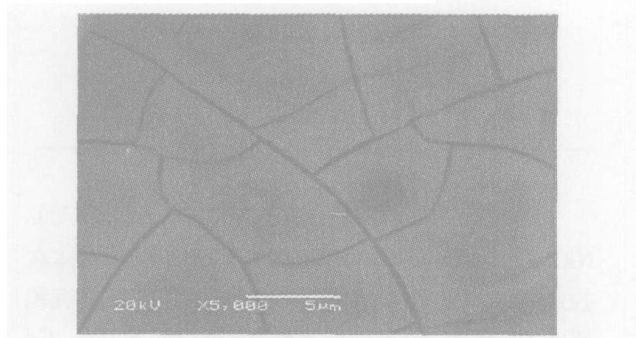


图 6 Gd-Ni合金膜 (Gd: 26.61%, by mass) 的 SEM 图

Fig 6 SEM image of the Gd-Ni alloy film (Gd content 26.61% (by mass) deposited at - 0.75V, 20min)

合金膜的扫描电镜 (SEM) 照片, 从图中可看到该沉积层存在裂纹, 这可能是暴露于空气中时, 稀土钷被空气中的氧气氧化所致.

3 结 论

1) 在 NiCl_2 ($0.063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) - 乙酰胺 尿素 - NaBr 熔体中 (353K), $\text{Ni}(\text{II})$ 于 $\text{Pt} \text{ Cu}$ 电极上可一步不可逆地还原为金属 Ni , 其于 Pt 电极上传递系数 $\alpha = 0.28$, 扩散系数 $D_0 = 4.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Cu 电极上 $\alpha = 0.22$, $D_0 = 6.05 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2) 在乙酰胺 尿素 - NaBr 熔体中 $\text{Gd}(\text{III})$ 不能单独还原成为 Gd , 但可以被 $\text{Ni}(\text{II})$ 诱导共沉积.

3) 由控电位沉积的 Gd-Ni 合金膜, 其 Gd 的含量与阴极电位, 熔体中 $\text{Gd}(\text{III})/\text{Ni}(\text{II})$ 摩尔比及电解时间有关.

4) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ($0.126 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) - NiCl_2 ($0.063 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) - 乙酰胺 尿素 - NaBr 熔体于恒电位 - 0.75 V 下电解 20 min 得到的 Gd-Ni 合金膜是非晶态的.

参考文献 (References):

- [1] Vershinina L V, Zakharov N D, Sklyuyev S Z, et al Crystallization processes and magnetic transformations in amorphous Dy-Co films [J]. Phys Met Metall, 1988, 66 (2): 62 ~ 67.
- [2] Zhigabov 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 Earths, 1997, 15 (4): 271 ~ 275.
- [4] Liu Peng, Yang Qiqin, Tong Yexiang, et al Electrodeposition of Gd-Co film in organic bath [J]. Electrochemical Acta, 2000, 45 (13): 2147 ~ 2152.
- [5] Yang Qiqin (杨绮琴), Tong Yexiang (童叶翔). Electrochemical Preparation of Rare Earth Functional Materials and Application of Rare Earth to Electrochemistry [J]. Electrochemistry, 1998, 4 (2): 111 ~ 129.
- [6] Yuichi Sato, Hiroshi Ishida, Koichi Kobayakawa, et al Electrodeposition of Sm-Co from formamide solution [J]. Chemistry Letters, 1990, (8): 1471 ~ 1478.
- [7] Gu Liven (谷历文), Liu Guankun (刘冠昆), Yang Qiqing (杨绮琴), et al Preparation of rare earth alloy films by electrodeposition in nonaqueous solvents [J].

- Chines Rare Earths, 1998, 19(3): 49 ~ 56
- [8] Liu Lizhi(刘莉治), Liu peng(刘鹏), Tong Yexiang(童叶翔), et al. Electrodeposition on formation of Er-Co alloy in urea-NaBr molten [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 1999, 38(3): 119 ~ 120.
- [9] Gambino M, Bros J P. Capacite cabrifique de l'uree et de quelques manges eutectiques a base d'duree entre 30 at 140 [J]. Thermochemica Acta, 1988, 127: 223 ~ 236.
- [10] McManis G E, Fletcher A N, Bliss D E, et al. Electrochemical characteristics of simple nitrate + amide melts at ambient temperatures [J]. Electroanal Chem., 1985, 190(1-2): 171 ~ 183.
- [11] GUO Cheng-yu, WANG Jian-chao, CHEN Bi-qing, et al. Electrochemical studies on La-Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt system [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(5): 1190 ~ 1193.
- [12] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods: Fundamental and Applications [M]. New York: John Wiley & Sons, 1980. 222 ~ 223, 253.

Electrochemical Preparation of Gd-Ni Alloy Film in Acetamide-urea-NaBr Melt

CHEN Bi-Qing, WANG Jian-Chao*, GUO Chen-Yu, WANG Jin-Gui, LU Qing
(Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, Qinghai, China)

Abstract: Cyclic voltammetry was used to study the electroreduction of Ni^{2+} to Ni on Pt and Cu electrode in acetamide-urea-NaBr melt at 353K. It is irreversible in one step. At Pt and Cu electrode the diffusion coefficient and electron transfer coefficient of Ni^{2+} in $0.063\text{mol/dm}^3 \text{NiCl}_2$ -acetamide-urea-NaBr melt were determined. The transfer coefficient $\alpha = 0.28$ and diffusion coefficient $D_0 = 4.63 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ of the Pt electrode and transfer coefficient $\alpha = 0.22$ and diffusion coefficient $D_0 = 6.05 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ of the Cu electrode were measured. It was put emphasis on that Gd^{3+} is not reduced to Gd alone in copper matrix, but can be inductively codeposited with Ni^{2+} . The amorphous Gd-Ni alloy films were obtained by potentiostatic electrolysis. The content of Gd in the Gd-Ni deposits changes with the cathode potential, molar ratio of $\text{Gd}^{3+} / \text{Ni}^{2+}$ and the electrolysis time. Under the condition of electrolyte potential -0.75V and molar ratio of Gd () / Ni () 1: 1, the alloy film obtained after electrolysis 20 min is amorphous state.

Key words: Acetamide-urea-NaBr melt, Diffusion coefficient, Inductive codeposition, Gd-Ni alloy film, Amorphous state