

2006-08-28

Electrodeposition of Nano-Sb-Zn Alloy in Acetamide-urea-NaBr-KBr Melt

Peng LIU

Xin-ai GUO

Ye-xiang TONG

Qi-qin YANG

Recommended Citation

Peng LIU, Xin-ai GUO, Ye-xiang TONG, Qi-qin YANG. Electrodeposition of Nano-Sb-Zn Alloy in Acetamide-urea-NaBr-KBr Melt[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 239-242.

DOI: 10.61558/2993-074X.1729

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/1>

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) 03-0239-04

在乙酰胺 尿素-NaBr-KBr熔体中 电沉积纳米 Zn-Sb合金

刘 鹏, 郭新爱, 童叶翔*, 杨绮琴

(中山大学 化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘要: 应用循环伏安法研究 Zn(II)和 Sb(III)在乙酰胺 尿素-NaBr-KBr熔体 (343 K)中的电还原. 实验表明, Zn(II)和 Sb(III)各自还原为金属都是不可逆过程. $Zn(II) + 2e \rightarrow Zn$ 和 $Sb(III) + 3e \rightarrow Sb$ 的传递系数分别为 0.231 和 0.319, Zn(II)和 Sb(III)在熔体中的扩散系数分别为 1.70×10^{-6} 和 $3.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 在乙酰胺 尿素-NaBr-KBr熔体中, 调节沉积电位和 $ZnCl_2$ 、 $SbCl_3$ (摩尔浓度比), 得到 Zn含量从 29.67%变化到 97.34% (by at ratio)的纳米 Zn-Sb合金膜. 扫描电镜观测 Zn-Sb膜的形态, Zn-Sb沉积膜颗粒大小均匀, 粒径在 50 nm左右.

关键词: Zn-Sb合金; 纳米膜; 乙酰胺 尿素-NaBr-KBr熔体; 电还原; 电沉积

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

以半导体热电材料制备的制冷器件具有小型化、质轻、无噪声、不使用传热介质、无污染等优点, 已在空间技术、军事领域、医疗器械、石油化工、民用等方面有着广泛应用. 家用冰箱、空调器普遍采用有害传热工质, 对环境造成了极其严重的破坏, 因此采用半导体热电材料取代传统产品制备无污染的绿色冰箱和空调器, 具有重大的意义及应用前景. 适合半导体制冷的材料有很多, 如 $PbTe$ 、 $SbZn$ 、 $SiGe$ 等, Zn_4Sb_3 因其良好的热电性能有望取代 $PbTe$ 而倍受关注^[1-3], 它的制备方法有烧结锻造、磁溅射共沉积、热压法、机械合金化和固相合成等. 相对于这些方法, 电沉积法价格便宜和生产过程简单, 但至今有关电沉积 Zn_4Sb_3 尚未见报道.

近年来, 为了减少对环境的污染, 非挥发性的离子液体已用于取代电化学过程使用的传统有机溶剂^[4]. 并在 373 ~ 398 K 范围内的尿素-NaBr-KBr、尿素-NaCl等低温熔体中, 电沉积了许多稀土-铁族合金和钛合金^[5-6]. 最近, 进一步从乙酰胺 尿素-NaBr-KBr熔体中诱导共沉积了 Sn-Co合金膜, 并研究其磁性^[7]. 本文采用 343 K 的乙酰胺 尿素-

NaBr-KBr熔体, 研究 Zn(II)与 Sb(III)的电化学行为及其电解共沉积.

1 实验部分

全部化学试剂均为化学纯. 实验前 $ZnCl_2$ 先于 100 °C 下真空干燥 8 h, $SbCl_3$ 于 65 °C 下真空干燥 8 h, 尿素也在 393 K 下真空干燥. 尿素、乙酰胺、NaBr 和 KBr 混合物于低于 353 K 下熔融. 用油浴恒温槽控制实验温度 343 ± 1 K.

工作电极是 Pt 丝 (99.9%, 0.1 cm^2), 对电极为 Pt 片 (99.9%, 2.0 cm^2). 将表面沉积了 AgCl 的 Ag 线浸入装有乙酰胺 尿素-NaBr-KBr 熔体的玻璃管 (带有石棉纤维填充尖端的 Luggin 毛细管) 中, 组成参比电极, 其电位用 SCE 电极校准, 本文所有电位均相对于 SCE.

在 Ar 气氛下, 采用 VItalab 80 通用电化学仪 (Radiometer Analytical) 作电化学测试. X 射线能量色散分析 (EDAX, Link-ISIS-300, Oxford) 测定合金组成. 扫描电镜 (SEM, S-520; Hitachi) 观测样品的表面形态. 实验前预电解, 以除去其中残留

的杂质.

2 结果与讨论

2.1 Zn(II)Sb(III)的电还原

图 1 给出 Pt 电极在含有 $ZnCl_2$ 的乙酰胺-尿素- $NaBr-KBr$ 熔体中的循环伏安曲线 (CV). 图中仅出现一对还原/氧化峰. 其峰电位分别处于 -1.27 和 -1.09 V, 另在 -1.25 V 下恒电位电解该体系, 得到银白色金属光泽的 Zn 膜. 由此推定该阴极 (还原) 峰和阳极 (氧化) 峰当分别对应于 $Zn(II)$ 的还原和 Zn 的溶出. 实验同时表明, 阴极峰电位 E_p 随扫描速率 (v) 的增加而负移, 而峰电流 i_p 则与 $v^{1/2}$ 成线性关系. 进一步得出, $Zn(II)$ 还原为 Zn 是一步不可逆的两电子反应. 根据以下公式:

$$E_p = K - RT \ln v / (2 n_a F) \quad (1)$$

$$i_p = 0.4958 n F A c^0 (n_a F / RT)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

可分别求出电极反应的传递系数 $\alpha = 0.231$, $Zn(II)$ 的扩散系数 $D = 1.70 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

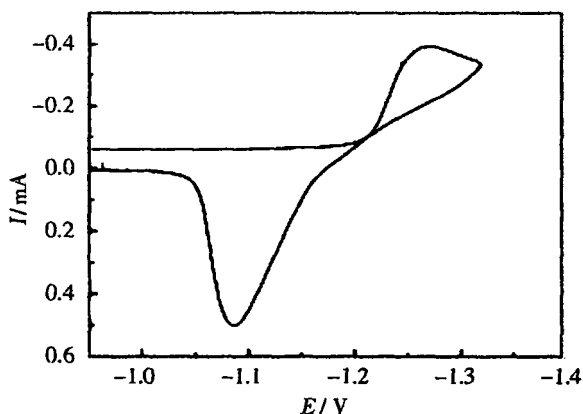


图 1 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ZnCl_2$ -乙酰胺-尿素- $NaBr-KBr$ 中 Pt 电极 (0.1 cm^2) 的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammogram of the Pt electrode (0.1 cm^2) in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ZnCl_2$ -acetamide-urea- $NaBr-KBr$ at $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 343 K

图 2 示出 Pt 电极在含有 $SbCl_3$ 的熔体的 CV 曲线. 图中也仅出现的一对阴极 (还原) 峰和阳极 (氧化) 峰, 其峰电位分别为 -0.43 和 -0.12 V, 同样在 -0.40 V 下恒电位电解该体系, 得到银灰色金属光泽的 Sb 膜. 可见该阴极峰和阳极峰当分别对应于 $Sb(III)$ 的还原和 Sb 的溶出. 同时该阴极峰电位 E_p 也随扫速 (v) 增加而负移, i_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系. 参照式 (1), 式 (2) 分别算出不可逆过程的

$$= 0.319, D = 3.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

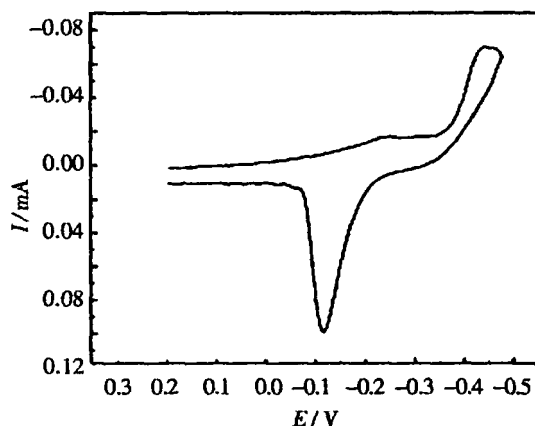


图 2 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} SbCl_3$ -乙酰胺-尿素- $NaBr-KBr$ 熔体中 Pt 电极 (0.1 cm^2) 的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammogram of the Pt electrode (0.1 cm^2) in $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} SbCl_3$ -acetamide-urea- $NaBr-KBr$ at $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 343 K

2.2 Zn(II)与 Sb(III)电解共沉积

循环伏安测试证实, 在含有 $ZnCl_2$ 和 $SbCl_3$ 的熔体中, $Sb(III)$ 首先在 Pt 电极上还原为 Sb, 然后 $Zn(II)$ 还原为 Zn, 镉锌的共沉积开始发生在 -1.2 V 左右. 如果使用铜电极也有类似情况, 在 -1.1 V 下电解可得到 Zn-Sb 合金. 表 1 示明, $ZnCl_2$ 和 $SbCl_3$ 浓度以及沉积电位对 Zn-Sb 合金的组成有较大的影响. 不同电位下沉积出的膜均为黑色, 附着力随沉积电位负移而减小.

表 1 乙酰胺-尿素- $NaBr-KBr$ 熔体中电沉积 Zn-Sb 合金的电解液组成和沉积电位对合金组成的影响

Tab 1 Influences of electrolyte and deposition potentials on the composition of Zn-Sb alloy electrodeposited in acetamide-urea- $NaBr-KBr$ melt

Composition of the electrolyte	Deposition potential/V	Content of Zn in Zn-Sb alloy/% (by at ratio)
$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ZnCl_2$	-1.4	80.95
	-1.3	96.93
$+0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} SbCl_3$	-1.2	90.32
	-1.1	29.67
$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ZnCl_2$	-1.4	97.34
	-1.1	54.20

图 3 是在含有 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnCl}_2$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SbCl}_3$ 的熔体中和 -1.2 V 下电解得到的 Zn-Sb 膜的扫描电镜照片, 如图可见, 沉积膜的颗粒尺寸均匀, 且粒径较小, 约 50 nm 左右。

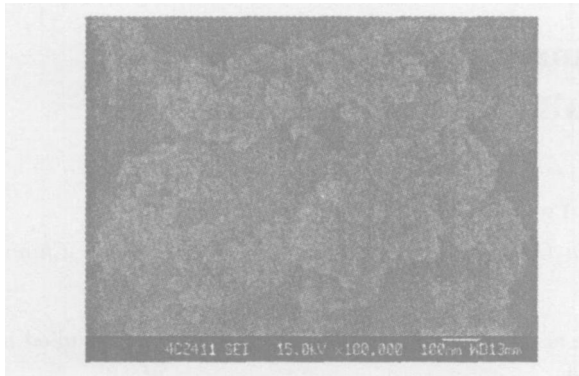


图 3 Zn-Sb 合金膜的扫描电镜图

Fig 3 SEM pattern of the Zn-Sb alloy film

在单独含 SbCl_3 或 ZnCl_2 的熔盐中, 各自沉积的 Sb, Zn 也是纳米结构。于 -0.3 V 下恒电位沉积 Sb 可得附着力好、银灰色金属光泽的 Sb 膜。从图 4 可见, Sb 的颗粒直径约为 20 nm 。在 -1.25 V 下恒电位电沉积 Zn 也可得到附着力好、银白色金属光泽的 Zn 沉积膜。即如图 5, Zn 的颗粒直径约为 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 。

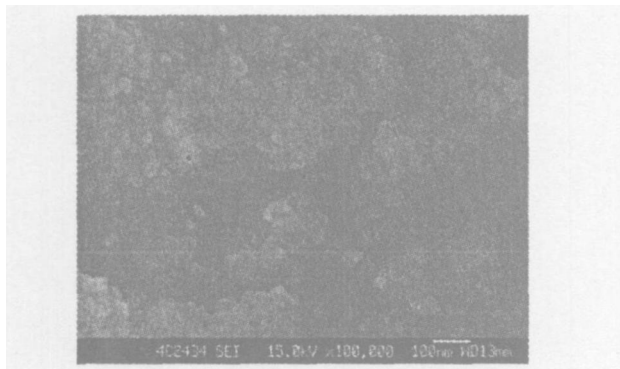


图 4 Sb 膜的扫描电镜照片

Fig 4 SEM pattern of the Sb film

3 结束语

在接近常温的乙酰胺 尿素 -NaBr-KBr 熔体中, 调节沉积电位和 ZnCl_2 / SbCl_3 (by mol), 可得 Zn 含量从 $29.67\% \sim 97.34\%$ (by at ratio) 的纳米 Zn-Sb 合金膜。乙酰胺 尿素 -NaBr-KBr 熔体的导电性能好^[8], 而且熔融的尿素能溶解电极表面某些金属氧化物并除去其中少量水, 乙酰胺的介电常数相当

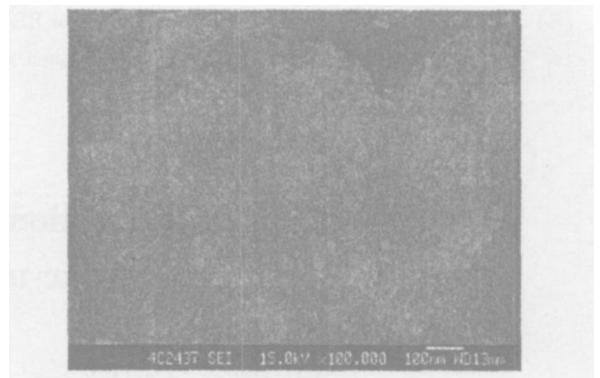


图 5 Zn 膜的扫描电镜照片

Fig 5 SEM pattern of the Zn film

高 (59), 无机物在其中的溶解度较大, 这些性质都有利于电沉积 Zn-Sb 合金。乙酰胺 尿素 -NaBr-KBr 熔盐属于绿色溶剂, 不会污染环境。可预期, 采用这类低温熔盐作为电解介质沉积纳米半导体合金的前景良好。

参考文献 (References):

- [1] Soon-Chul Ura, Philip Nashb, Il-Ho Kim. Thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 processed by sinter-forging [J]. Materials Letters, 2004, 58: 2937 ~ 2941.
- [2] Izard V, Record M C, Tedenac J C. Mechanical alloying of a new promising thermoelectric material Sb_3Zn_4 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 345: 257 ~ 264.
- [3] Zhang L T, Tsutsui M, Ito K, et al. Effects of ZnSb and Zn inclusions on the thermoelectric properties of Zn_4Sb_3 [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 358: 252 ~ 256.
- [4] Ju-Hsiou Liao, Pei-Chi Wu, Yi-Hsuan Bai. Eutectic mixture of choline chloride/urea as a green solvent in synthesis of a coordination polymer [J]. Inorg. Chem. Communication, 2005, 8: 390 ~ 392.
- [5] Yang Qiqin [杨绮琴]. Studies on the electrodeposition of rare earth metals and their alloys in molten salts [J]. Electrochemistry, 1997, 3(2): 117 ~ 124.
- [6] Yang Qiqin (杨绮琴), Liu Guankun (刘冠昆), Ke Shen (柯山), et al. Electrodeposition of Ti-Ni alloy in urea-NaBr-KBr melt [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 1998, 8(1): 138 ~ 141.
- [7] Liu Peng, Du Yuping, Yang Qiqin, et al. Induced co-deposition of Sn-Co amorphous films in urea melt and their magnetism [J]. J. Electrochemical Society, 2006, 153: C57 ~ C62.

- [8] Du Yuping(杜宇平) [D]. Electrodeposition of RE-TM amorphous nano-films in low temperature molten salts and their magnetism. Guangzhou: Sun Yat-Sen University, 2005.

Electrodeposition of Nano-Sb-Zn Alloy in Acetamide-urea-NaBr-KBr Melt

LU Peng, GUO Xin-ai, TONG Ye-xiang*, YANG Qi-qin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

Abstract: The electroreduction of Zn(II) and Sb(III) in acetamide-urea-NaBr-KBr (343 K) were studied by cyclic voltammetry. The reduction of Zn(II) or Sb(III) to the metals is an irreversible process. The transfer coefficient of Zn(II) + 2e⁻ → Zn and Sb(III) + 3e⁻ → Sb were calculated to be 0.231 and 0.319, the diffusion coefficient of Zn(II) and Sb(III) in the melt were determined as 1.70×10^{-6} and $3.21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectively. The Zn-Sb films with different Zn content from 29.67 at% to 97.34 at% were electrodeposited in acetamide-urea-NaBr-KBr melt at 343 K by controlling the deposition potential and the Zn(II)/Sb(III) molar ratio. The morphology of Zn-Sb film was observed by SEM. Zn-Sb film comprises of nanoparticles, the size is uniform and the typical dimension is about 50 nm. The favorable prospect of the acetamide-urea-NaBr-KBr melt used as the electrolytic medium depositing nano-semiconductor alloys can be expected.

Key words: Zn-Sb film, Nanoparticles, Acetamide-urea-NaBr-KBr melt, Electroreduction, Electrodeposition