

1999-02-28

Electrodeposition of Neodymium_Iron Group Alloy Films in(p _CH 3C 6H 4SO 3) 3Nd+DMF System

Peng Liu

Yexiang Tong

Qiqin Yang

Yansheng Yang

Recommended Citation

Peng Liu, Yexiang Tong, Qiqin Yang, Yansheng Yang. Electrodeposition of Neodymium_Iron Group Alloy Films in(p _CH 3C 6H 4SO 3) 3Nd+DMF System[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(1): Article 6.

DOI: 10.61558/2993-074X.3152

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss1/6>

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.

$(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + \text{DMF}$ 体系中 电沉积钕-铁族合金膜

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 510274)

本世纪30年代 Audreith 等人基于分离稀土元素的目的,在某些有机溶剂电解液中用汞阴极电沉积了个别的稀土汞齐^[1]. 1954年 Moeller 等在乙二胺中电沉积了 Y、La 和 Nd(稀土含量只有50%左右)^[2]. 随着电子和信息技术的发展,稀土合金功能薄膜得到广泛的应用. 因此80年代以后又开展了电沉积稀土合金薄膜的研究,在有机溶剂电解液中电沉积了 Sm-Co、Gd-Co、Dy-Fe、Nd-Fe^[3-6]. 但是文献报道所用的电解质(醋酸稀土、硝酸稀土、氯化稀土)在有机溶剂中的溶解度低,难以脱水;导致严重的浓度极化,沉积膜含有氧化物,严重影响沉积膜的功能特性. 由此可见,寻求溶解度高、易脱水的稀土盐,这是有机电解液电沉积稀土金属及其合金实用化的关键.

我们首次研制了系列的对甲苯磺酸稀土,并用于有机电解液电沉积稀土金属及其与过渡金属的合金薄膜. 制得的对甲苯磺酸稀土在 DMF、DMSO 等有机溶剂中的溶解度高,易脱水,不潮解.

本文简要报道:对 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) + DMF 体系进行电沉积钕-铁族金属合金膜的试验研究.

1 实验条件

DMF(AR)经真空蒸馏和加入分子筛除水. 支持电解质 $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ 按文献[7]制备. 由 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR)和 Nd_2O_3 (99.95%)反应制备对甲苯磺酸钕,产品经提纯和脱水后备用. 对甲苯磺酸钕在 DMF 和 DMSO 的溶解度分别为 116 g/100 mL 和 123 g/100 mL (25℃). $\text{MCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在 120℃ 下真空脱水.

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,在氩气氛下进行电化学试验.

电沉积物在 DMF 中浸洗除去电解质,然后用丙酮浸泡除去 DMF. 用电子能谱(EDS)及 X-射线衍射(XRD)分析处理过的沉积物.

本文 1998-11-21 收到

* 通讯联系人

2 结果与讨论

图 1 是 Pt 电极在 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4 + \text{DMF}$ 中的循环伏安曲线. 阴极波起波电位为 -0.8 V , 在阴极峰电位附近恒电位电解得到一层紫红色沉积物, 溶于 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ HCl}$ 中有气体剧烈放出, EDS 分析表明沉积物为 Nd. 因此, 阴极峰是由 $\text{Nd}(\text{III})$ 还原为金属 Nd 引起的, 而阳极峰是 Nd 的溶出峰.

Pt 电极在 $\text{FeCl}_2 + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4 + \text{DMF}$ 中循环伏安曲线如图 2 所示. 图中出现一个阴极峰和一个阳极峰, 分别对应于 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 Fe 和 Fe 的阳极溶出. 阴极波的起波电位为 -0.35 V .

若溶液中同时存在 Nd 盐和 Fe 盐时, 其循环伏安曲线如图 3 所示. 与图 1、图 2 相比较, 可知第一、二阴极还原波分别相应 Fe、Nd 的析出. 反扫时出现两个有较大重叠的阳极峰, 这是 Nd 和 Fe 的阳极溶出引起的.

若电解质中同时存在 Nd 盐和 Co 盐或 Nd 盐和 Ni 盐, 其循环伏安曲线与图 3 类似, 也有两个阴极峰: 前者分别对应于 $\text{Co}(\text{III})$ 还原为 Co 和 $\text{Nd}(\text{III})$ 还原为 Nd, 后者分别对应于 $\text{Ni}(\text{III})$ 还原为 Ni 和 $\text{Nd}(\text{III})$ 还原为 Nd.

用 Cu 电极在上述溶液中测定的循环伏安曲线与 Pt 电极测得的曲线相似. 用 Cu 电极在 -1.0 V 下恒电位电解得到 Nd (12at %)-Fe、Nd (15at %)-Co、Nd (21at %)-Ni 合金膜. 沉积膜均匀致密, 经 XRD 分析获知这些膜呈非晶态; 晶化后出现合金相.

阴极电位对沉积物中稀土的含量有明显的影响. 电沉积 Nd-Ni 时, 电位从 -1.0 V 负移至 -1.2 V , 膜中 Nd 含量从 21 at % 提高到 61 at %. 用 Cu 电极在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + 0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ FeCl}_2 + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4 + \text{DMF}$ 电解液中, 于不同阴极电位下恒电位电解 30 min, 所得 Nd-Fe 沉积膜的组成形貌见表 1. 从表可见, 膜中 Nd 含量随阴极电位负移而增加, 至 -1.4 V 时达到 30 at %. 经 EDS 截面分析, 沉积膜的厚度为 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右.

提高溶液的 $\text{Nd}(\text{III})/\text{M}(\text{III})$ 摩尔比, 能够使沉积膜中 Nd 含量增加, 因此 Nd-M 沉积膜的 Nd 含量还可以进一步提高.

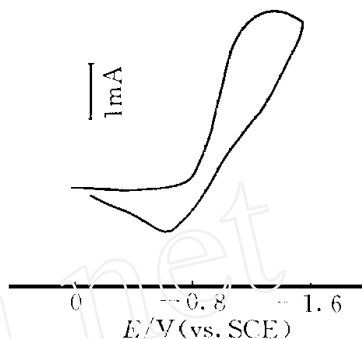


图 1 Pt 电极 (0.51 cm^2) 在 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd}$ ($0.04\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + DMF 中的 CV 曲线

Fig. 1 CV curve of Pt electrode (0.51 cm^2) in $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd}$ ($0.04\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + DMF, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

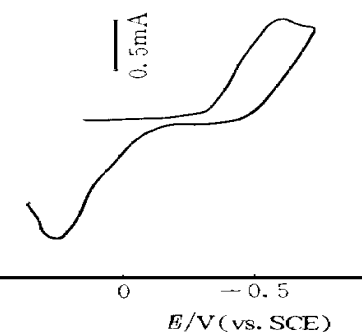


图 2 Pt 电极 (0.4 cm^2) 在 FeCl_2 ($0.03\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + DMF 中的 CV 曲线

Fig. 2 CV curve of Pt electrode (0.4 cm^2) in $\text{FeCl}_2 + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ ($0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) + DMF, $25\text{ }^\circ\text{C}$, $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

表 1 不同阴极电位下 Nd-Fe 沉积膜的组成与形貌

Tab. 1 The Composition and state of Nd-Fe deposited film at different cathode potentials

E/V	Nd/at %	Fe/at %	形态	外 观
- 0.8	3.1	96.9	非晶态	灰色,光亮,致密
- 1.0	12.0	88.0	非晶态	灰色,光亮,致密
- 1.2	25.3	74.7	非晶态	黑色,致密
- 1.4	30.1	69.9	非晶态	黑色,较疏松

对电沉积的 Nd-Co 膜进行 DSC 和 TG 分析. 加热到 498 ,沉积物失重不到 1 % ,这样小的失重率可能是样品粘附少量的溶剂挥发造成的,而不可能是样品的分解. 测得非晶态 Nd-Co 膜的晶化温度为 468.3 ,相变热为 $4.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. 通过声频内耗仪对 Nd-Co 膜进行磁致弹性的研究,表明 Nd-Co 膜具有良好的软磁性.

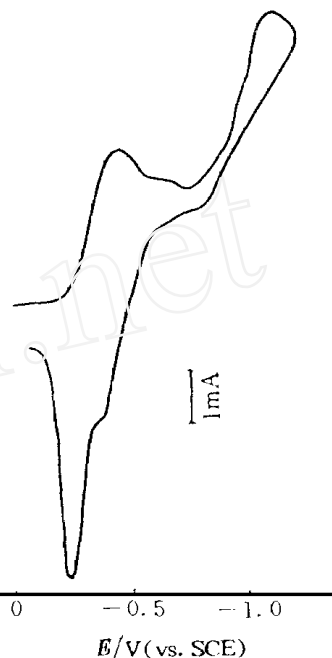


图 3 Pt 电极在 $\text{FeCl}_2 (0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + (p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} (0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4 (0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{DMF}$ 中的 CV 曲线

Fig. 3 CV curve of Pt electrode in $\text{FeCl}_2 (0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + (p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} (0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4 (0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{DMF}$, $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 25

Electrodeposition of Neodymium-Iron Group Alloy Films in $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + \text{DMF}$ System

Liu Peng Tong Yexiang Yang Qiqin* Yang Yansheng

(School of Chem. and Chem. Engin., Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Neodymium *p*-toluenesulfonate was prepared and applied to the electrodeposition of neodymium-iron group alloy films. This salt has high solubility in DMF and can be dehydrated easily. Cyclic voltammograms of Pt electrode in $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + \text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}$,

Co ,Ni) + DMF indicated that the neodymium-iron group alloys can be electrodeposited from this medium , the Nd-Fe ,Nd-Co and Nd-Ni films were obtained by electrolysis at constant potential. The Nd-Fe ,Nd-Co and Nd-Ni films are amorphous in which the rare earth contents are in the range of 15 at % ~ 60 at % as analyzed by XRD and EDS. The Nd content in the deposited film increases with the shift of cathode potential to the negative direction. The deposited Nd-Co film has good soft magnetic properties and its crystallization temperature was determined as 468.3 .

Key words Neodymium *p*-toluenesulfonate ,Alloy films of neodymium-iron group , Electrodeposition ,Organic electrolytes

References

- 1 Audrieth L ,Jukkola E ,Meints R ,et al. Preparation of amalgams of lanthanum and neodymium. J. American Chem Soc ,1931 ,53 :1805
- 2 Mellor T ,Zimmerman P. Some observations on the electrolyses of solutions of rare-earth metal salts in basic solvents. Science ,1954 ,120 :539
- 3 Sato Y ,Ishida H ,Kobayakawa K ,et al. Electrodeposition of Sm-Co from formamide. Chemistry Letters ,1990 : 1471
- 4 Usuzaka N ,Yamaguch H ,Watanabe T ,Preparation and Magnetic properties of Co- Gd amorphous alloy films by the electroplating ,Mater Sci Eng ,1988 ,99 :105
- 5 Matsuda Y Fujii T ,Yoshimoto N ,et al. Dy- Fe electrodeposition in organic electrolyte. J Surf Finish Soc Japan , 1991 ,42 :127
- 6 Yoshimoto N ,Shinoura O ,Miyachi H ,et al. Nd-Fe electrodeposition in organic electrolyte. Denki Kagaku , 1994 ,62(10) :982
- 7 House H et al. Preparation of the tetrafluoroborates J. Org. Chem ,1971 ,36 :2371