

DMF 中 Nd-Ni 合金膜的制备*

谷历文 刘冠昆 童叶翔 何 山

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

摘 要 研究了室温下在含有少量水的 $\text{NdCl}_3\text{-NiCl}_2\text{-DMF}$ 溶液中电沉积制备 Nd-Ni 功能合金膜, 选定一系列的阴极电位进行恒电位电解, 制备出不同 Nd 含量的 Nd-Ni 合金膜. EDAX 和 XRD 分析表明: 在 $0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ NdCl}_3 + 0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiCl}_2$ 的 DMF 溶液中, 控制电位为 -1.75 V (对 SCE) 进行恒电位电解, 可得到有金属光泽、附着力强的银白色 Nd-Ni 合金膜.

关键词 共沉积, 恒电位, Nd-Ni, DMF

分类号 O 646

稀土及其合金膜广泛地应用在磁、光、核及超导材料领域. 如果能通过电沉积的方法制备, 则可大大提高它的功效和扩大应用领域. 但是, 氢的析出使稀土很难从水溶液中沉积出来. 因此, 人们一般采用高温或低温熔盐电解及真空镀的方法来制备稀土及其合金材料. 近年来在一些极性非质子溶剂如二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基亚砷 (DM SO) 等中制备稀土及其合金膜亦有不少报道^[1-3].

本文研究了从含有少量水的 $\text{NdCl}_3\text{-NiCl}_2$ 的 DMF 中制备 Nd-Ni 合金膜的条件, 探讨了水在电化学制备 Nd-Ni 合金膜中的作用, 并制得有金属光泽的银白色稀土合金膜.

1 样品制备和仪器

(1) 电极和电解液制备. 采用三电极系统, 工作电极为 Pt, Cu 片, Pt 片作为辅助电极, 用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极作为参比电极.

NdCl_3 由 Nd_2O_3 与盐酸反应制得, 然后进行真空脱水. NiCl_2 (AR) 于 80°C 真空脱水. DMF 用分子筛干燥.

将 NdCl_3 和 NiCl_2 溶解在 DMF 中, 使 $c(\text{NdCl}_3)$ 为 0.10 mol/dm^3 , $c(\text{NiCl}_2)$ 为 0.10 mol/dm^3 , EDTA 容量法分析溶液中 Nd 和 Ni 的含量.

(2) 仪器. HDV-3C 恒电位仪, DCD-1 低频超低频信号发生器, 3086 X-Y 函数记录仪, X 射线能谱分析仪 (EDAX), X 射线衍射仪 (XRD).

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线 测定 $0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ NdCl}_3 + 0.10 \text{ mol/dm}^3 \text{ NiCl}_2$ 的 DMF 溶液的循环伏安行为 (图 1a), 金属离子在铂阴极上的析出电位为 -2.00 V (对 SCE, 下同), 无明显的单金属沉积峰. 由于 Ni 的析出电位要远正于 Nd 的析出电位, 故从溶液中首先沉积出来的

* 广东省自然科学基金 (960002) 资助项目

收稿日期: 1997-11-03 谷历文, 男, 29 岁, 研究生

应是金属 Ni. 但 Ni(II) 在还原过程中存在着较大的浓差极化^[4], 使得 Ni 的沉积电位与 Nd 的析出电位相重叠, 从而达到两种金属共沉积的效果.

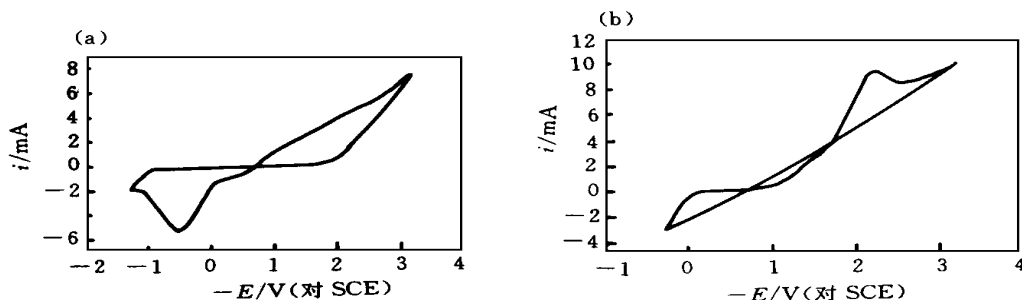


图 1 NdCl₃+ NiCl₂ 的 DMF 溶液的循环伏安行为图

Fig. 1 Voltammograms in NdCl₃+ NiCl₂ DMF solution

(a) Pt(0.20 cm²); (b) Cu(0.20 cm²); 扫描速率: 50 mV/s; 25 °C

从上述电解液在铜电极上的循环伏安图(图 1b)可知, Ni-Nd 在 Cu 电极上的析出电位比在 Pt 阴极为正, 为 -1.75 V, 这是由于同种金属离子在不同阴极材料上具有不同的析出电位^[5], 阴极波的起峰电位与峰电位相差较大, 不但说明了阴极还原过程是一个较复杂的电化学过程, 而且也说明 Nd(III), Ni(II) 在 DMF 中进行沉积时存在着较大的电阻率, 这主要是由于 NdCl₃ 和 NiCl₂ 在 DMF 中的溶解度不大, 从而导致溶液的电导率低的缘故. 实验表明, Ni-Nd 在 Cu 电极上比在 Pt 电极上更容易发生共沉积, 且沉积层的质量也更好.

一般说来, 水在稀土及其合金的沉积中是有害的. 由于析氢将会导致稀土无法从阴极表面上沉积出来. 但实验表明, 微量水所导致的析氢对 Nd-Ni 的共沉积影响不大, 在 Pt 或 Cu 阴极上仍可制备出质量较好的镀层来. 微量水在 DMF 中对 Nd-Ni 的共沉积过程所起的作用是十分有趣的. 当控制溶液中的水量在 10⁻³ mol/dm³ 以下时, 水对 Nd-Ni 的共沉积反而有好处, 这可能是由于微量水的存在可以消除溶液中溶解氧的影响^[6], 从而使 Nd-Ni 在阴极的共沉积更易于进行. 但若溶液中的水含量超过控制范围, 则会导致沉积过程中 Nd-Ni 沉积层质量明显恶化, 以致有时阴极表面无法得到沉积层.

2.2 恒电位电解 根据 0.10 mol/dm³ NdCl₃+ 0.10 mol/dm³ NiCl₂+ DMF 溶液在 Cu 阴极上的循环伏安曲线, 选取电位: -1.50, -1.75, -2.00, -2.25, -2.50 V 进行恒电位电解. 得到的 Nd-Ni 沉积层中具有不同 Nd 的含量(图 2). EDAX, XRD 表面分析结果表明: 当沉积层中 Nd 的含量越高时, 所得的镀层质量相对来说越差. 在本实验条件下, 进行恒电位电解时电位应控制在 -2.00 V 内进行. 控制电位为 -1.75 V 进行恒电位电解, 得到有金属光泽的银白色稀土合金膜. 镀层中 w(Nd) 为 0.53%.

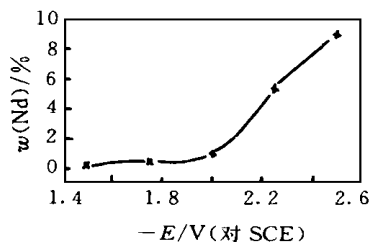


图 2 不同恒电位下电解时镀层中 Nd 含量与电解电位的关系

Fig. 2 Relation between Nd content in the film and electrolytic potential

镀层中 w(Nd) 为 0.53%.

参 考 文 献

- 1 Sato Y, Tamazawa T, Takshshi M, et al. Electrolytic preparation of Sm-Co thin films and their magnetic properties. *Plat Surf Fini*, 1993 (3): 72
- 2 Matsada Y, Fujii Y, Yoshimoto M, et al. Pulsed electrodeposition of Dy-Fe. *J Alloys Compounds*, 1993, 193 23
- 3 Kumbhar P P, Lokhande C D. Electrodeposition of Yttrium from a nonaqueous bath. *Metal Finishing*, 1995 (4): 28
- 4 Baba N, Takeuchi Y, Morisaki S. Eelectrodeposition of metals from nonaqueous N, N-dimethyl formamide solutions. *J Surf Finish Soc Jpn*, 1971, 22 (4): 175
- 5 Kumbhar P P, Lokhande C D. Electrodeposition of dysprosium form a nonaqueous bath. *Metal Finishing*, 1994, (11): 70
- 6 关福玉, 高小霞. 稀土在丙酮介质中的伏安行为. *中国稀土学报*, 1990, 8 (2): 166

Preparation of Nd-Ni Alloy Film in DMF

Gu Liwen^{*} *Liu Guankun* *Tong Yexiang* *He Shan*

Abstract Codeposition of Nd-Ni on Pt and Cu electrodes was investigated in DMF solution containing NdCl₃, NiCl₂ and a small amount of water at room temperature. Potentiostatic electrolysis was used to prepare films of various Nd contents. EDAX and XRD indicated that silver, lustrous and strongly adhering film on Cu was obtained by potentiostatic electrolysis at -1.75 V (vs SCE) in 0.10 mol/dm³ NdCl₃+ 0.10 mol/dm³ NiCl₂+ DMF solution.

Keywords codeposition, potentiostatic electrolysis, DMF, Nd-Ni

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