

# $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} + \text{DMF}$ 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<sup>[1]</sup>. 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)<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3-6]</sup>. 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  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (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  $-0.8\text{ V}$ , 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  $\text{Nd}(\text{ })$  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  $\text{Fe}(\text{ })$  还原为 Fe 和 Fe 的阳极溶出. 阴极波的起波电位为  $-0.35\text{ V}$ .

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  $\text{Co}(\text{ })$  还原为 Co 和  $\text{Nd}(\text{ })$  还原为 Nd, 后者分别对应于  $\text{Ni}(\text{ })$  还原为 Ni 和  $\text{Nd}(\text{ })$  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  $-1.0\text{ V}$  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  $-1.0\text{ V}$  负移至  $-1.2\text{ V}$ , 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  $-1.4\text{ V}$  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  $\text{Nd}(\text{ })/\text{M}(\text{ })$  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.

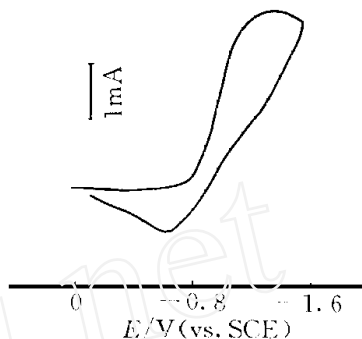


图 1 Pt 电极 ( $0.51\text{ cm}^2$ ) 在  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd}$  ( $0.04\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) +  $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$  ( $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) + DMF 中的 CV 曲线

Fig. 1 CV curve of Pt electrode ( $0.51\text{ cm}^2$ ) 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,  $25^\circ\text{C}$ ,  $40\text{ mV s}^{-1}$

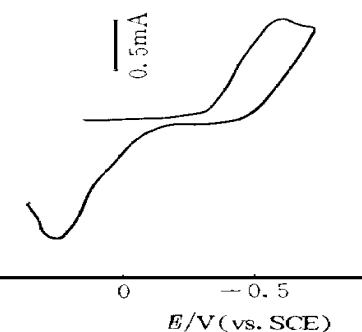


图 2 Pt 电极 ( $0.4\text{ cm}^2$ ) 在  $\text{FeCl}_2$  ( $0.03\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) +  $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$  ( $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) + DMF 中的 CV 曲线

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

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.

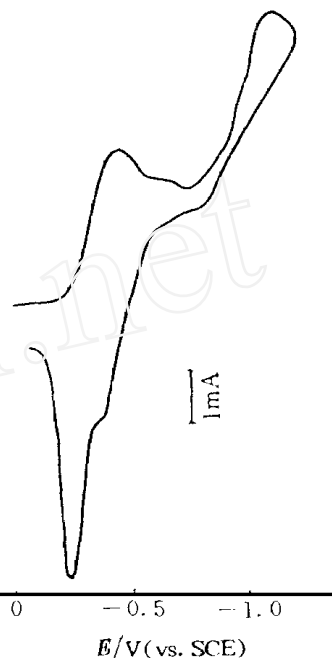


图 3 Pt 电极在  $\text{FeCl}_2 (0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + (p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3\text{Nd} (0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + (n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4 (0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) + \text{DMF}$  中的 CV 曲线

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 ,Yamaguchi 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 ,Miyauchi 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