

## 钆在 DMSO 中的电化学研究 \*

何山 王宇 刘冠昆 童叶翔 周化立 吴兰宝

(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

**摘要** 研究了二甲基亚砜 (DMSO) 中, 钆在 Pt 和 Cu 电极上的电化学行为. 结果表明, Gd(III) 在 Pt 和 Cu 电极上一步不可逆还原为 Gd(0), 在 Cu 电极上恒电位电解, 可获得粘附性好的 Gd 均匀沉积膜, 其中 Gd 含量 (质量分数, %) 可达 90.3. 利用循环伏安法、电流-时间曲线、电位-时间曲线测定了 Gd(III) 离子在 301 K 下,  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  溶液中的扩散系数和传递系数分别为  $2.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和 0.17.

**关键词** Gd, 电沉积, 二甲基亚砜, 扩散系数, 传递系数

**中图分类号** O614.33, TG153.1

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(1999)011-1167-04

## ELECTROCHEMICAL STUDY OF GADOLINIUM IN DMSO

HE Shan, WANG Yu, LIU Guankun, TONG Yexiang, ZHOU Huali, WU Lanbao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275

Correspondent: LIU Guankun, Tel: (020)84030923, Fax: (020)84112245,

E-mail: ceslghk@zsulink.zsu.edu.cn

Manuscript received 1999-04-26, in revised form 1999-07-27

**ABSTRACT** The cyclic voltammetry, current-time curve at potential step, electrode potential-time curve at galvanostatic method and X-ray diffraction were used to investigate the electrochemical behavior of Gd(III) in  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  system on Pt cathodes. Experimental results indicate that the electroreduction of Gd(III) to Gd(0) is irreversible in one step on Pt electrode. The Gd metal was prepared by potentiostatic electrolysis on Cu electrode surface in  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  system. The deposits contained Gd over 90.3 (mass fraction, %) were obtained. The diffusion coefficient and transfer coefficient of Gd(III) in  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  system at 301 K are  $2.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  and 0.17, respectively.

**KEY WORDS** gadolinium, electrodeposition, dimethyl sulfoxide, diffusivity, transfer coefficient

稀土及其合金广泛应用于磁、光、电等材料领域. 目前主要通过真空镀膜等方法制备, 但这些方法都存在着设备复杂、费用高等缺点. 相比之下, 利用电化学沉积法不失为一种好方法. 但由于稀土金属的活泼性, 其在水溶液中的电化学沉积很困难, 故通常在非水体系中进行制备. 现今人们已在熔盐体系中电沉积出 Yb-Ni, Dy-Ni 等合金<sup>[1,2]</sup>; 在有机溶液体系中电沉积制备<sup>[3-6]</sup>出 Y, Dy-Fe, Nd-Ni, Y-Co 等合金. 本文研究了室温下在有机溶剂二甲基亚砜 (DMSO) 中电沉积稀土金属钆, 并利用数种电化学方法测定了相关的动力学数据. 研究表明, 室温下在有机溶剂 DMSO 中, 在 Cu 电极于 -2.500 V (*vs* SCE) 下恒电位电解, 可得沉积形态良好的非晶态 Gd 的沉积膜.

### 1 实验方法

本实验所用 DMSO(AR) 经用 0.4 nm 活化分子筛和减压蒸馏处理<sup>[7]</sup>; 无水  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$  系用  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.99%) 与  $\text{HClO}_4$ (AR) 反应后真空脱水制得<sup>[8]</sup>; 支持电解质  $\text{LiClO}_4$  (AR) 经真空脱水处理.

实验采用三电极体系, 工作电极 (WE) 为 Pt (99.9%,  $0.05 \text{ cm}^2$ ), Cu (99.9%,  $0.05 \text{ cm}^2$ ), 辅助电极 (CE) 为 Pt ( $1.3 \text{ cm}^2$ ) 片, 参比电极 (RE) 为用双盐桥系统连接的饱和甘汞电极 (SCE). 文中所用的电势均是相对于 SCE 的电势. 实验在 Ar 气氛下进行测试.

使用 HD-1A 型低频-超低频函数发生器、HDV-7C 晶体管恒电位仪、3086 X-Y 函数记录仪进行电化学测量. 阴极还原产物用 D/MAX-3A X 射线衍射分析仪确定物相组成, 以 Oforx S-520 扫描电子显微镜及能谱仪分析合金的形态及组成, 溶液中的  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$  含量用 EDTA 络合滴定法测定.

\* 广东省自然科学基金资助项目 970002

收到初稿日期: 1999-04-26, 收到修改稿日期: 1999-07-27

作者简介: 何山, 男, 1966 年生, 讲师, 硕士

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 Gd(III) 在 Pt 电极上的电化行为

图 1 中曲线 a 为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$  溶液在 Pt 电极上的循环伏安曲线, 可知阴极极限为  $-3.650 \text{ V}$ , 阳极极限为  $+0.900 \text{ V}$ , 电化学窗口为  $4.550 \text{ V}$ .

图 1 中曲线 b 为  $0.0315 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-}0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$  体系的循环伏安曲线, 电位负扫时在图中出现一个阴极波, 起波电势为  $-1.300 \text{ V}$ , 峰电势为  $-1.825 \text{ V}$ ; 与曲线 a 相对比, 可认为在峰电势  $-1.825 \text{ V}$  下出现的还原峰对应于 Gd(III) 的还原, 即  $\text{Gd(III)} + 3\text{e} \rightarrow \text{Gd(0)}$ .

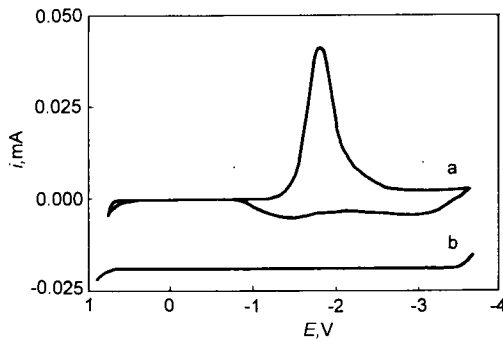


图 1 循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram on Pt electrode (301 K, WE: Pt,  $0.10 \text{ cm}^2$ ,  $v=10 \text{ mV/s}$ )  
Curve a— $\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$   
Curve b— $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$

当进行反向扫描时, 图 1 的曲线 b 中出现一微弱的氧化峰, 与图 2a 以及大量的实验数据相比, 该峰可能为一其他物质的氧化峰. 这说明在 Pt 电极上 Gd(III) 还原的电极过程是一完全不可逆过程; 在不同的扫描速率 ( $v$ ) 下进行循环伏安曲线的测定, 结果如图 2a 所示, 作峰电流  $i_p\text{-}v^{1/2}$  图显示为一直线, 如图 2c 所示. 这进一步表明 Gd(III) 在 Pt 电极上为一步完全不可逆的反应, 这与文献 [9] 的结论相一致.

对于完全不可逆反应, 由图 1 的曲线 b 中的还原峰,

可得其半峰电位 ( $E_{p/2}$ ) 与峰电位 ( $E_p$ ) 之差  $|E_{p/2} - E_p| = 0.10 \text{ V}$ , 由下式 [10]

$$|E_{p/2} - E_p| = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F}$$

其中, 法拉第常数  $F=96480 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 气体常数  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 实验温度  $T=301 \text{ K}$  和速控步电子转移数  $n_a=3$ , 可求得传递系数  $\alpha=0.16$ .

另外, 由图 2a 所测得的实验结果可看出, 随着扫描速度的增大, 峰电位向负方向移动. 对于完全不可逆反应的情况,  $E_p$  与扫描速率的关系如下式 [10] 所示

$$E_p = E^{\circ'} - RT[0.780 + \ln(D_0^{1/2}/k^{\circ}) + \ln(\frac{\alpha n_a F v}{RT})^{1/2}]/(\alpha n_a F)$$

式中,  $E^{\circ'}$  为电极的形式电势,  $k^{\circ}$  为标准速率常数, 在一定的实验条件下,  $n_a, D_0, k^{\circ}$  为一定值, 上式可变形为

$$E_p = K' - RT/(2\alpha n_a F) \cdot \ln v$$

由图 2a 所得  $E_p$  和  $\ln v$  值, 作  $E_p\text{-}\ln v$  图为一一直线, 如图 2b 所示, 即  $E_p$  与  $\ln v$  间成线性关系. 由直线的斜率  $m = RT/(2\alpha n_a F)$ , 可求得  $\alpha=0.17$ ; 与前法所求  $\alpha$  值相当接近.

由 301 K 时的  $i_p = 2.97 \times 10^5 n \cdot n_a^{1/2} \alpha^{1/2} A \cdot c \cdot D_0^{1/2} v^{1/2}$  [10], 其中  $A$  为电极面积,  $D_0$  为扩散系数,  $c$  为电解质浓度,  $n$  为电极上总的电子转移数. 由  $i_p\text{-}v^{1/2}$  图 (见图 2c) 中直线的斜率  $K=2.97 \times 10^5 n \cdot n_a^{1/2} \alpha^{1/2} A \cdot c \cdot D_0^{1/2}$ , 可求得 301 K 时,  $0.0315 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-}0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$  体系中 Gd(III) 的扩散系数  $D_0 = 2.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ .

### 2.2 电位阶跃下的电流 - 时间曲线

图 3a 显示出电位从  $0.008 \text{ V}$  阶跃至  $-2.000 \text{ V}$  时,  $0.0315 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-}0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$  体系在 Pt 电极上的计时电流曲线, 可发现电流随

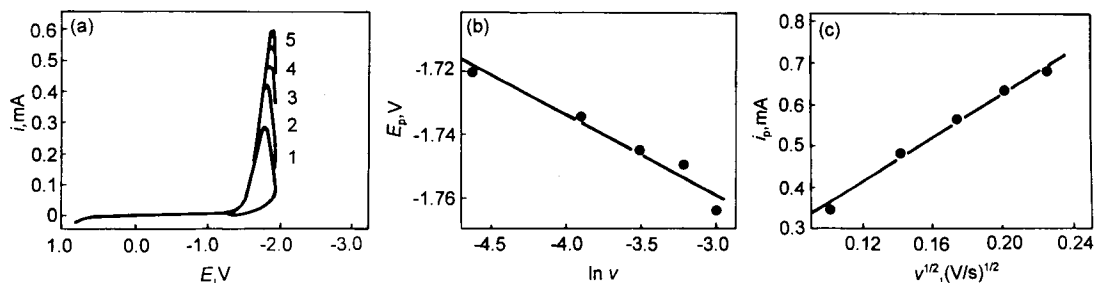


图 2  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  循环伏安曲线

Fig.2 The cyclic voltammogram (curves 1—5 corresponding to  $v=10, 20, 30, 40, 50 \text{ mV/s}$ , respectively) (a),  $E_p\text{-}\ln v$  (b) and  $i_p - v^{1/2}$  (c) of  $0.315 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$

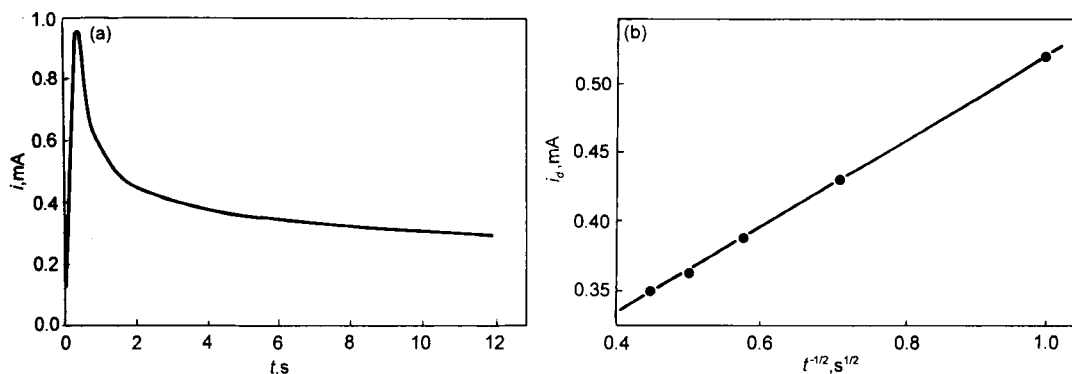


图 3 301 K 时 Gd(III) 在 Pt 电极上的计时电流曲线和  $i_d-t^{-1/2}$  曲线  
Fig.3 Current-time curve (a) and  $i_d-t^{-1/2}$  curve (b) of potential step Gd(III) at 301 K

时间的增加而逐渐减小。这表明在 Pt 电极上, Gd(III) 的不可逆还原是由扩散控制的, 对于电位阶跃后任一瞬间的非稳态极限扩散电流 ( $i_d$ ) 与时间 ( $t$ ) 的关系可用下式表示:  $i_d = nFAC(\frac{D_0}{\pi t})^{1/2}$ . 作  $i_d-t^{-1/2}$  图表现为一直线, 如图 3b 所示, 可由直线的斜率  $m = nFAC(D_0/\pi)^{1/2}$ , 求出 Gd(III) 的扩散系数  $D_0 = 1.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 此值与由循环伏安法所求值相近。

### 2.3 恒电流电解时的电位 - 时间曲线

图 4a 为  $0.0315 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Gd}(\text{ClO}_4)_3 - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

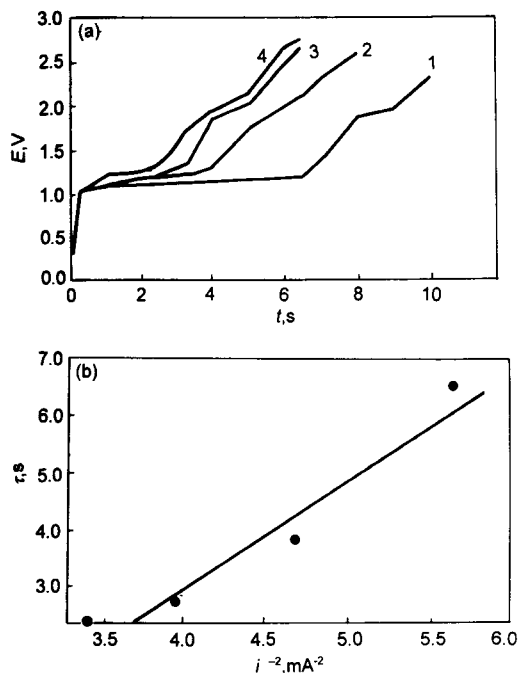


图 4 不同恒电流下体系的电位 - 时间曲线

Fig.4 Potential-time curves (1—4 corresponding to  $i=0.42, 0.46, 0.50, 0.54 \text{ mA}$ , respectively) (a) and  $\tau-i^{-2}$  curve (b) of Galvanostic method ( $c_{\text{Gd(III)}}=0.0315 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , WE: Pt)

$\text{LiClO}_4\text{-DMSO}$  体系在不同恒电流下的电位 - 时间曲线, 根据 Sand 方程, 过渡时间  $\tau = n^2 F^2 A^2 \pi D_0 c^2 / (4i^2)^{[10]}$ , 作  $\tau-i^{-2}$  图表现为一直线, 如图 4b 所示, 由直线的斜率求出 Gd(III) 的扩散系数  $D_0 = 2.86 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 2.4 Gd(III) 在 Cu 电极上的电沉积

图 5 为  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线, 起峰电位为  $-1.900 \text{ V}$ , 峰电位为  $-2.450 \text{ V}$  (vs SCE) 对应于 Gd(III) 的还原; 在  $-2.500 \text{ V}$  电位下恒电位电解 120 min, 在 Cu 电极上可沉积出一层均匀、致密、粘附性能好的银白色沉积物; X 射线能谱分析显示, 在 Cu 电极上沉积物中 Gd 的含量 (质量分数, %, 下同) 达 90.3。

图 6 为 Cu 电极在  $-2.500 \text{ V}$  电位下恒电位电沉积所得镀层的形态图以及 Gd 在镀层里的含量分布, 扫描电镜对沉积物表面的观察可见, Cu 电极表面形成一层均匀、致密的沉积层。

图 7 为所得沉积物进行 X 射线衍射所得结果, 从图可以看到, 在衍射图中所出现的 3 个衍射峰为 Cu 的衍射峰; 此外, 出现一漫散的峰, 这种情况表明, 在电极上所形成的沉积膜为非晶态膜。

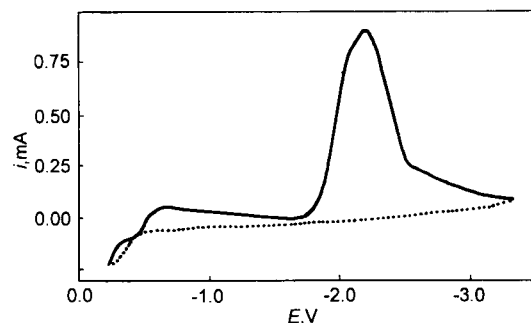


图 5  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  体系的循环伏安曲线

Fig.5 The cyclic voltammogram (WE: Cu,  $0.1 \text{ cm}^2$ ,  $v=100 \text{ mV/s}$ )

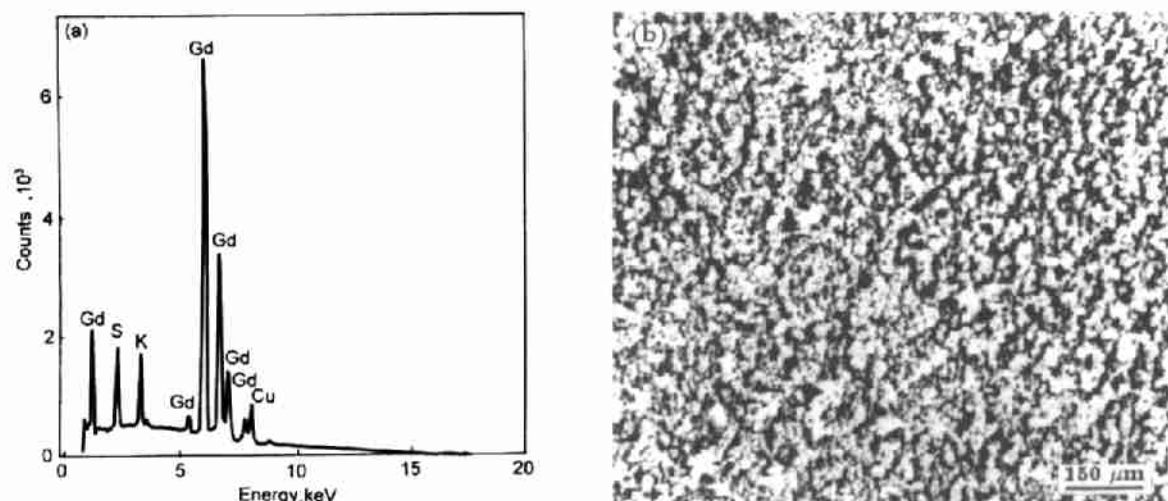


图6 Gd 镀层的形态及镀层中 Gd 的含量分布

Fig.6 The content of Gd and surface shape in plating film

(a) content of Gd analyzed by EDAX (b) surface shape analyzed by SEM

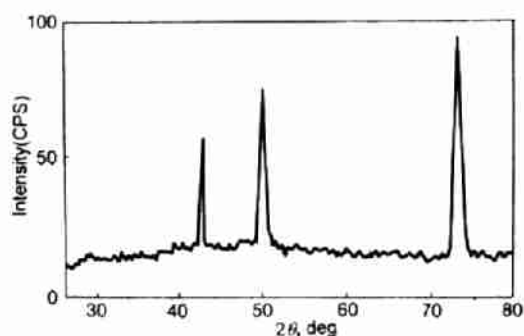


图7 Gd 沉积层的 X 衍射图

Fig.7 XRD pattern of deposited Gd film

### 3 结论

(1)  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  溶液中,  $\text{Gd}(\text{III})$  离子在 Pt 电极上为一步完全不可逆还原过程; 在 Cu 电极上于室温下电沉积, 可得到稀土金属 Gd 沉积膜, 其中 Gd 含量达 90.3.

(2) 利用循环伏安法、电流 - 时间曲线、电位 - 时间曲线测定了  $\text{Gd}(\text{III})$  离子在 Pt 电极上, 在温度为 301 K

时,  $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMSO}$  溶液中的扩散系数和传递系数分别为  $2.01 \times 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  和 0.17.

### 参考文献

- [1] Liu G K, Tong Y X, Yang Q Q, Hong H C, Chen S Y. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1998; 8(3): 516
- [2] Tong Y X, Liu G K, Yang Q Q, Hong H C, Chen S Y, Gan L. *J Rare Earths*, 1996; 14(4): 271
- [3] Kumbhar P P, Lokhande C D. *Met Finish*, 1995; (4): 28
- [4] Matsuda Y, Fujii T, Yoshimoto N, Morita M. *J Alloys Comp*, 1993; 193: 23
- [5] Gu L W, Liu G K, Tong Y X, He S. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*, 1998; 37(4): 112
- [6] He S, Liu G K, Tong Y X, Wang Y. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*, 1998; 37(5): 131
- [7] Janz G J, Tomkins R P T. *Nonaqueous Electrolytes Handbook*, V(II). New York and London: Academic Press, INC, 1973: 129, 1062
- [8] Gao X X, Guan F Y. *Chin Sci Bull*, 1987; 32(2): 112
- [9] Guan F Y, Gao X X. *J Chin Rare Earth Soc*, 1990; 8(2): 166
- [10] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1980: 143, 222, 223, 253