

【文章编号】 1004-1540(2007)04-0326-05

络合剂对电沉积 Fe/Pt 循环伏安行为的影响

卫国英¹, 林 坚², 吴 琼¹, 葛洪良¹, 俞军英², 王小军², 王新燕²

(1. 中国计量学院 材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018; 2. 中国计量学院 理学院, 浙江 杭州 310018)

【摘要】 通过循环伏安法研究了 $C_6H_5O_7^{3-}$ 、 $C_4H_4O_6^{2-}$ 、 $C_6H_{11}O_7^-$ 、 $C_4H_5O_5^-$ 4 种络合剂对硫酸亚铁、氯铂酸铵溶液循环伏安行为以及 Fe/Pt 电解液循环伏安行为的影响。结果表明, 选取 $C_6H_{11}O_7^-$ 或 $C_4H_4O_6Na_2$ 作为络合剂电沉积单质铁, 能有效减小电解液的扩散控制, 从而使电极反应以稳定的速度发生, 最终获得较好的电沉积效果(若选用酒石酸钠为络合剂, 则应适当增大硫酸亚铁的浓度, 以提高电沉积时的极化电流大小); 选用 $C_4H_4O_6Na_2$ 为络合剂电沉积 Fe/Pt 多层膜时, 亦能有效的减小溶液的扩散控制。

【关键词】 循环伏安行为; 电化学沉积; Fe/Pt 电解液

【中图分类号】 O621.25

【文献标识码】 A

Influence of complexing agents on cyclic voltammetry of Fe/Pt electrolytes

WEI Guo-ying¹, LIN Jian², WU Qiong¹, GE Hong-liang¹, YU Jun-ying²,
WANG Xiao-jun², WANG Xin-yan¹

(1. College of Materials Science & Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Sciences, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of $C_6H_5O_7^{3-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, $C_6H_{11}O_7^-$ and $C_4H_5O_5^-$ on the cyclic voltammetry of $FeSO_4$, $(NH_4)_2PtCl_6$ and Fe/Pt electrolyte was investigated in this paper. It turned out that the addition of $C_6H_{11}O_7^-$ or $C_4H_4O_6^{2-}$ as a complexing agent to Fe electrodeposition could decrease the diffusion of electrolytes and enable electrode processes to carry through. Good electrodeposition effects can be obtained with the addition of $C_6H_{11}O_7^-$ or $C_4H_4O_6^{2-}$. The result shows that $C_4H_4O_6^{2-}$ can also decrease the diffusion control of Fe/Pt electrolytes and good electrodeposition can be obtained.

Key words: cyclic voltammetry; electrodeposition; Fe/Pt electrolyte

近年来随着磁存储介质的尺寸越来越小, 对磁存储材料的存储密度提出了更高的要求, 对具有较高存储密度的磁性多层膜的研究日益受到广泛重视。在众多的磁性膜中, Fe 基金属多层膜

(如 Fe/Cu, Fe/Al, Fe/Pt, Fe/Au, Fe/Cr 等)表现出高矫顽力、巨磁阻效应等, 在垂直磁记录技术上有着较大的应用前景^[1-3]。

制备磁性多层膜的方法主要分为物理(如溅

【收稿日期】 2007-06-27

【基金项目】 国家自然科学基金资助项目(NO. 20571067&20601024)

【作者简介】 卫国英(1977-), 女, 山西五台人, 博士. 主要研究方向为功能材料的电化学制备。

射、蒸镀等)与化学(化学沉积与电沉积)方法^[1]. 其中,电化学沉积(ECD)方法价格低廉、实验条件易于实现和控制,可以在任意形状的基底上得到薄膜,近年来逐渐受到材料学家的青睐^[4-6]. 采用电化学沉积(ECD)方法制备多层膜,电解液性质的优劣是关键,电解液性能会直接影响电沉积所制备样品的结构及性能,因此对电解液性能的认识与优化显得尤为重要.

本文采用循环伏安法研究了制备 Fe/Pt 多层膜溶液的性质,欲揭示不同结构的有机络合剂对 Fe/Pt 电解质溶液循环伏安特性的影响.

1 实验

1.1 溶液配置

电解液组成:0.01 mol/L FeSO₄;0.01 mol/L (NH₄)₂PtCl₆;络合剂浓度为 0~0.02 mol/L. 实验中所采用的络合剂及其结构见图 1.

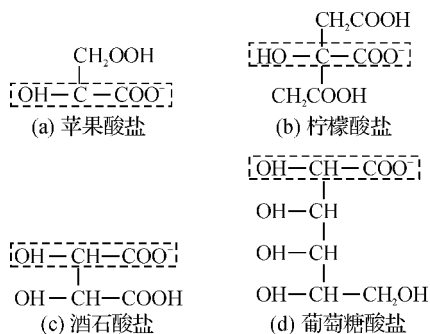


图 1 络合剂种类及结构

1.2 实验方法

循环伏安曲线的测定采用典型的三电极体系. 工作面积为 5 cm² 的铜片为研究电极,实验前经不同型号的金相砂纸打磨光亮,放入丙酮与酒精的混合液中超声处理数分钟去油,酸处理后备用. 面积为 50 cm² 的铂片电极为辅助电极. Hg/HgO 电极为参比电极.

在 0 V~-1.2 V~E_n (相对于参比电极)的电位范围内连续进行 CV 扫描(采用 Princeton 大学生产的电化学综合测试系统(Parstat 2273)),滤波参数为 5 Hz;对 FeSO₄ 做 CV 扫描时 E_n=0 V,对 (NH₄)₂PtCl₆ 做 CV 扫描时 E_n=0.1 V. 整个实验过程均在 25℃ 进行.

1.3 实验原理

线性电位扫描实验时随着过电位的增加,电极反应速度加快,电流增大. 另一方面,电极反

应的结果使电极表面附近的反应物浓度下降,从而电极反应速度下降,这两个相反的影响因素产生了电流峰值. 峰值前过电位起主导作用,峰值后反应物的扩散流量起主导作用. 随着时间的延长,扩散层厚度增大,扩散流量降低. 反应受扩散控制,故电流下降^[7].

阴极电流密度和过电位的关系式为:

$$i_k = i^0 [\exp(\alpha n F \eta_k / RT) - \exp(-\beta n F \eta_k / RT)] \quad (1)$$

式(1)中: i^0 为平衡电位下的交换电流密度, α, β 为传递系数且 $\alpha + \beta = 1$, n 为电子转移时的计量数, F 为法拉第常数, R 为普适气体常数,过电位^[8] $\eta_k = E_c - E$, E_c 为平衡电位, E 为极化电位.

阴极极化很小时,阴极极化电流密度和过电位的的关系式简化为:

$$i_k = i^0 n F \eta_k / RT \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 FeSO₄ 溶液的循环伏安研究

图 2 为不同络合剂存在下 FeSO₄ 溶液的循环伏安曲线. 其中,在不含络合剂的情况下,在 -0.4~-0.8 V 负向扫描时,随着过电位 η_k 的变大,电流也随之增大,与公式(2)相符. 在 -0.8 V 附近曲线出现阴极峰,表明极化反应受扩散控制. 在这种情况下需加入络合剂调节 Fe 的电沉积速度.

当 C₆H₅O₇³⁻ 作为络合剂加入溶液中时,随着 C₆H₅O₇³⁻ 浓度的增大,循环伏安开路电位也随之负移(-0.4 V 附近),与不加络合剂的情形相比:-0.8 V 处阴极峰逐渐减小并负移;随着 C₆H₅O₇³⁻ 浓度的增大阴极峰变弱,-1.05 V 之后随着过电位的变大极化电流继续增大.

溶液中存在 C₆H₅O₇³⁻ 时有如下平衡^[9]:

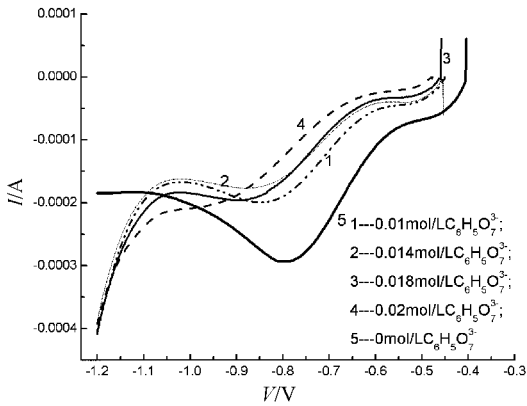


当 C₆H₅O₇³⁻ 与 Fe²⁺ 的浓度为 1:1 时, C₆H₅O₇³⁻ 的加入一方面导致部分 Fe²⁺ 与 C₆H₅O₇³⁻ 络合,溶液中 Fe²⁺ 含量减少,在相同过电位下阴极极化电流偏小;另一方面 C₆H₅O₇³⁻ 加入引起溶质传输速度变化,极化反应受扩散控制减弱. 与不加络合剂相比,由于扩散控制的减弱,图 2(a) 曲线会出现随着过电位的增大极化电流增大.

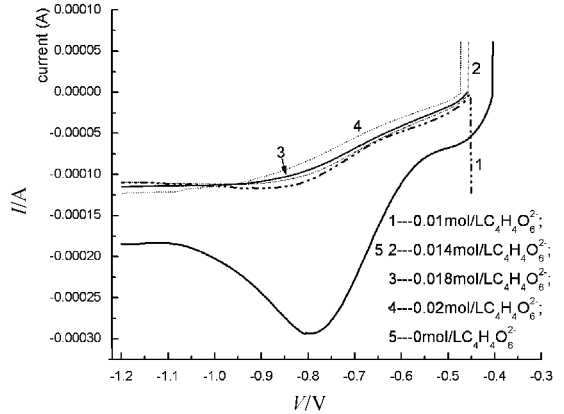
将 C₄H₄O₆²⁻ 作为络合剂时,与不加络合剂

的溶液相比,在 -0.8 V 附近阴极峰完全消失,极化电流大大减小,体系的平衡电位随着络合剂浓度的增加而负移.这是由于 Fe^{2+} 与 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 发

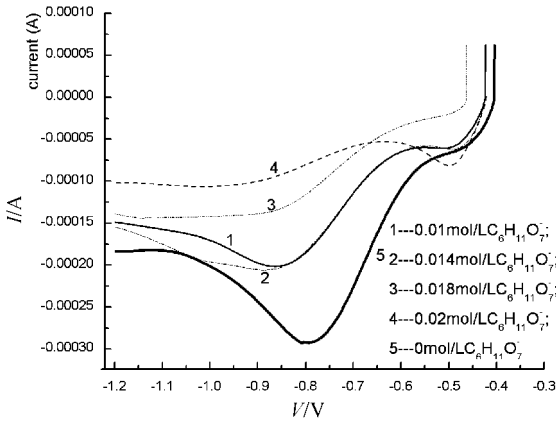
生络合,阴极极化主要以 Fe^{2+} 络合物的极化反应为主.当 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 的浓度继续增大时,循环伏安曲线无太大变化(图2(b)曲线1~4).



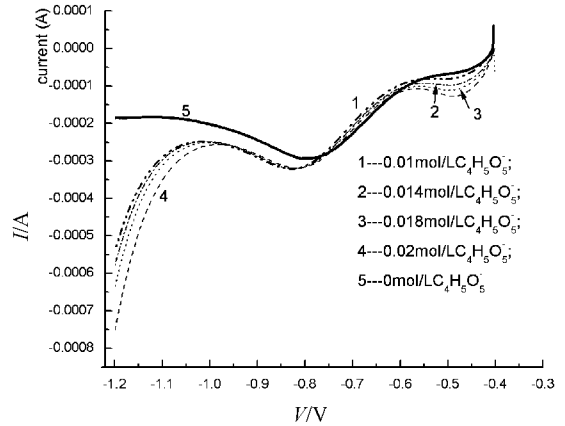
(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$



(b) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$



(c) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$



(d) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$

扫描速率为 5 mV/s ;扫描范围:开路电位为 -1.2 V .

图2 不同络合剂存在下 FeSO_4 溶液的循环伏安曲线

图2(c)为溶液中添加不同含量的 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ 溶液的循环伏安曲线.曲线1、2与溶液中无络合剂的情形(曲线5)较为相似.当 Fe^{2+} 与 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ 浓度比达到1:2时,在 -0.5 V 附近出现一微弱的阴极峰,随着溶液中 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ 浓度的进一步增大,曲线3、4与曲线5的差异也随之增大,表现为 -0.8 V 附近阴极峰的消失.在含有 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ 离子的溶液中,在 $-0.6\text{ V} \sim -0.8\text{ V}$ 区域内,随着 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ 浓度的增大,曲线的斜率变小(如图2(c)),即极化速率变小.阴极峰的产生受电极反应速度与反应离子的传输速度的关系的影响,极化率减小,扩散对极化反应的控制减弱^[7,8].

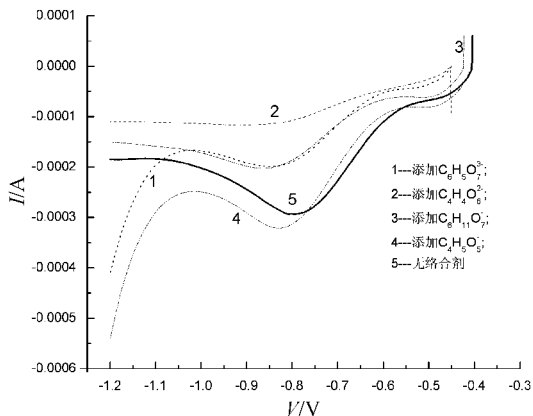
向 Fe^{2+} 溶液中添加 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$ 后,开路电位并没有负移,在 -0.5 V 附近出现阴极峰,且随着

溶液中苹果酸所占比例的增大,阴极峰趋于明显;在 $-0.4 \sim -0.6\text{ V}$ 的区域内,极化电流亦随着 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$ 浓度的增大而增大; -0.8 V 附近的阴极峰发生负移.由图2(d)可看出,当溶液中添加络合剂 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$ 后,在 $-0.8 \sim -1.2\text{ V}$ 的区域内电流增大较明显,且 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$ 的浓度越大,电流增大越明显.在 $-0.45\text{ V} \sim -0.6\text{ V}$ 和 $-0.8\text{ V} \sim -1.0\text{ V}$ 的区域内极化电流与过电位关系不符合公式(2),此时极化反应受扩散控制;在 $-0.4 \sim -0.45\text{ V}$ 的区域内随着过电位的增加,阴极极化速度迅速加快,导致极化速度超过反应离子的传输速度,极化反应受扩散控制, $-0.8 \sim -1.0\text{ V}$ 区域情况相似.结果表明,若选取 $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$ 为络合剂电沉积 Fe^{2+} ,电极上的极化电流较大,适宜

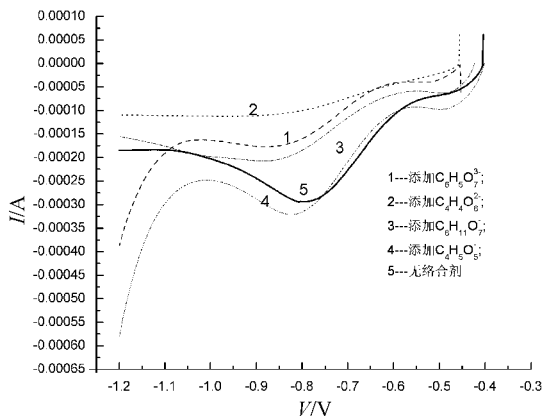
于沉积单质 Fe 量较多的情况。

比较不同络合剂对 Fe^{2+} 溶液循环伏安行为的影响(图 3),可以发现,添加 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 后所得

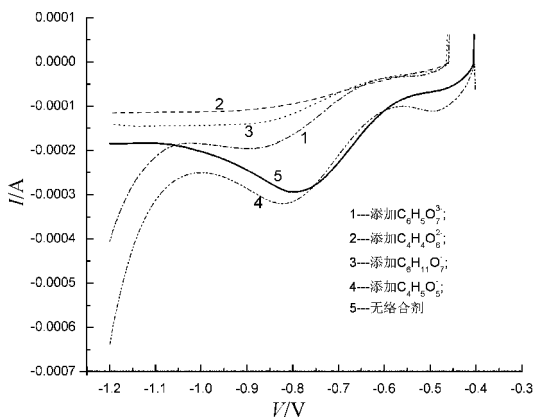
到的循环伏安曲线 2 所对应的阴极反应基本不受扩散控制,其余均不同程度地受溶液扩散的控制,但调节 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 以及 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^-$ 与 Fe^{2+} 的



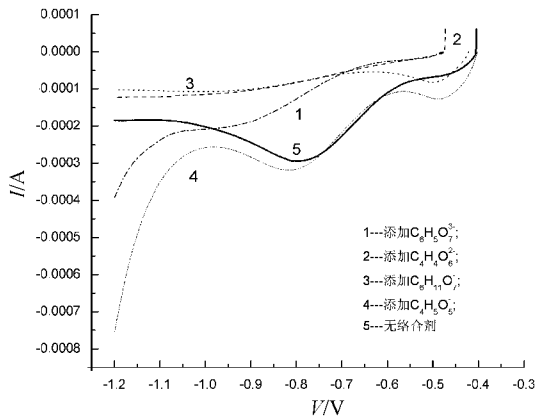
(a) 硫酸亚铁与四种络合剂浓度为 1 : 1



(b) 硫酸亚铁与四种络合剂浓度为 1 : 1.2



(c) 硫酸亚铁与四种络合剂浓度为 1 : 1.4



(d) 硫酸亚铁与四种络合剂浓度为 1 : 2

图 3 硫酸亚铁与四种络合剂在不同浓度比下的循环伏安曲线

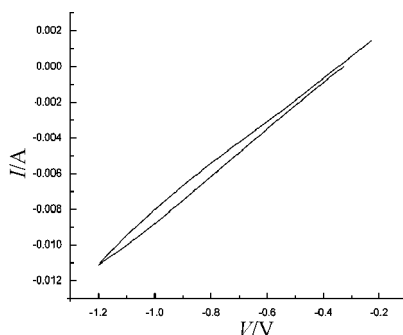
浓度比可以大大减弱扩散对极化反应的影响。

2.2 Pt(IV)溶液的循环伏安研究

为掌握 Pt 从 Pt(IV) 溶液中发生电化学沉积的相关信息,对 $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 溶液及添加络合剂后的电解质溶液进行了循环伏安研究。图 4 为不含络合剂(图 4(a))及添加不同浓度的络合剂后 Pt(IV) 溶液的循环伏安曲线。络合剂的加入使得 Pt(IV) 溶液的极化加强,且随着络合剂浓度的增大,沉积电位负移,体系极化逐渐加强。对于添加苹果酸盐及酒石酸盐的电解质溶液体系中,络合剂的加入使原先存在的铂络合体系发生改变,导致铂在阴极附近的极化反应速率与扩散速率发生改变,反应离子扩散减弱,极化反应速率增大,导致由原来的电化学反应为决速步骤变为扩散控制的反应,见图 4(b)、(c)。

2.3 Fe/Pt 电解质溶液的循环伏安曲线

图 5 为 $0.01 \text{ mol/L Fe}^{2+}$ 及 $0.01 \text{ mol/L Pt(IV)}$ 溶液中添加不同络合剂时的循环伏安曲线。实验表明,对于铁盐与铂盐混合后的循环伏安曲



(a) $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ 溶液的循环伏安曲线

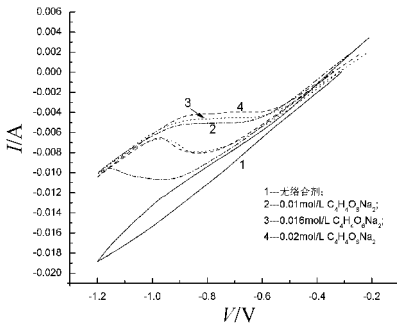
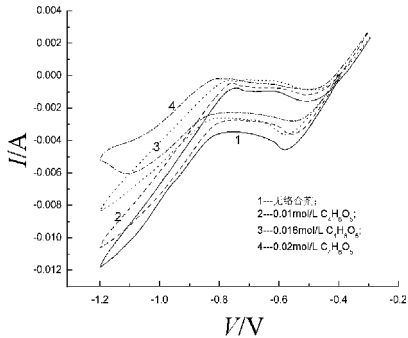
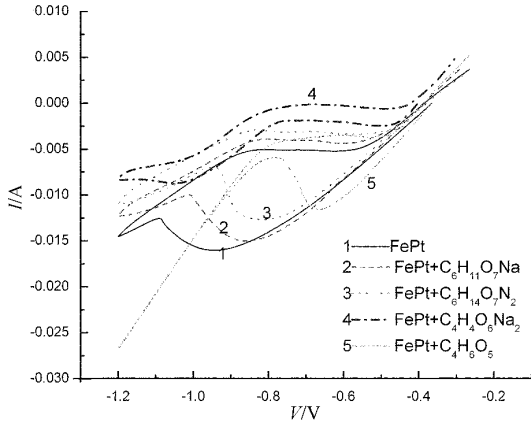
(b) 添加 $C_4H_4O_6Na_2$ (d) 添加 $C_4H_6O_5$

图4 氯铂酸铵溶液的循环伏安行为

图5 不同络合剂存在时 Fe^{2+} 与 $Pt(IV)$ 混合溶液的循环伏安曲线

线,极化电流较只含硫酸亚铁或只含氯铂酸铵时要大,说明混合后的溶液不再以各自的反应形式进行.铁铂混合液中添加络合剂葡萄糖酸盐和柠檬酸盐并未对铁铂循环伏安曲线的形状产生较大改变(如图5曲线2、3),而只是使得沉积电位正移,极化电流减小;酒石酸盐与苹果酸盐作为络合剂加入铁铂溶液中时,体系的循环伏安行为发生了较大的变化:酒石酸盐的加入,使铁铂溶液体系

负向扫描时阴极峰消失,极化电流大大减小,极化反应变得平稳;苹果酸盐的加入使得阴极峰发生较大的正移且极化电流增大.这表明在铁铂混合液中苹果酸盐的加入并不能增大电化学反应体系的极化.如果要得到光亮、致密、均一的 Fe/Pt 薄膜,应该选择酒石酸盐作为络合剂.

3 结语

采用循环伏安法研究了 Fe/Pt 多层膜溶液的动力学性质,揭示了不同结构的有机络合剂对 Fe/Pt 电解质溶液循环伏安特性的影响.研究表明,柠檬酸盐与酒石酸盐的加入能有效减小电解液的扩散控制,从而使电极反应以稳定的速度发生;电沉积 Fe/Pt 多层膜时,选用酒石酸钠为络合剂亦能有效地减小溶液的扩散控制,从而达到较好的沉积效果.本文的工作为采用电沉积方法制备 Fe/Pt 多层膜的电解液配制提供了实验依据,对制备均一、致密的多层膜具有一定的理论指导意义.

【参 考 文 献】

- [1] ABD EL MEGUIDA E A, ABD EL REHIM S S, MOUSTAFA E M M. Electroplating of iron from alkaline gluconate baths[J]. Thin Solid Films, 2003, 443 :53-59.
- [2] ELKABILA R, BENKIRANEA K, LASSRI H, et al. Exchange interactions in Fe/Pt multilayers [J]. Physica A, 2005, 358:142-149.
- [3] LEISTNER K, FÄHLER S, SCHLÖRB H, et al. Preparation and characterization of electrodeposited Fe/Pt multilayers [J]. Electrochemistry Communications, 2006 (8) : 916-920 .
- [4] CAVALLOTTI P L, LECIS N, FAUSER H, et al. Electrodeposition of magnetic multilayers[J]. Surface and Coatings Technology, 1998,105:232-239 .
- [5] 周巧英,葛洪良,卫国英,等. $[MoO_4]^{2-}$ 对 $Co-Mo$ 共沉积机制及薄膜磁性能的影响[J]. 中国计量学院学报, 2006, 17:324-329.
- [6] 葛洪良,陈 强,王新庆,等. 纳米钡铁氧体吸波材料的研究进展[J]. 中国计量学院学报, 2006, 17 :182-187.
- [7] 杨绮琴,方北龙,童翔翔. 应用电化学[M]. 广州:中山大学出版社, 2001:56-58.
- [8] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 1987:128-129.
- [9] MIYAKE T, KUME M, YAMAGUCHI K, et al. Electrodeposition of $Cu/Ni-P$ multilayers by a single bath technique[J]. Thin Solid Films, 2001,397:83-89.