

• 研究简报 •

钇离子在铜电极上的电极过程及表面合金化^①

周春根^② 段淑贞*

(北京科技大学理化系, 北京 100083)

通过熔盐电化学表面合金化方法获得的镀层非常均匀、无裂纹, 具有很强的抗腐蚀性能, 其原因是获得的合金镀层系由一种金属原子向另一种基体金属表面扩散的结果^[1,2]. 钇添加到铜或铜合金中可改善其机械性能, 提高强度, 导电性和抗氧化耐腐蚀的能力. 本文研究钇离子在铜电极上的电极过程及钇原子在铜基体内的扩散, 为熔盐电解制取钇铜合金提供理论依据.

1 实验结果和讨论

实验用的 YCl_3 由高纯的 Y_2O_3 与分析纯的 NH_4Cl 反应转化而来. 以等摩尔的 $NaCl-KCl$ 作熔盐溶剂. 其制备过程^[3]为: 将等摩尔的 $NaCl$ 及 KCl 混合盐装入净化反应器中. 在室温下抽真空, 当真空度达到6.67 Pa时开始升温, 每次升温约40℃, 此过程重复进行, 直到温度400℃. 接着进行预电解, 使残余电流降低到低于1 mA/cm²为止. 工作电极是纯度为99.9%的铜丝或铜片. 光谱纯石墨为辅助电极, $Ag/AgCl(x=1\text{ mol}\%)$ 为参比电极. 仪器: DWT-702精密温度控制仪, GSTP3型信号发生器, DIGEMffIE型恒电位仪, 3033型X-Y记录仪. 用SEM, x-射线衍射仪对经恒电位电解的铜表面进行分析.

图1(a)为净化后的 $NaCl-KCl$ 熔盐在未加 YCl_3 之前测得的循环伏安曲线. 从图上可以看出: 在-2.00 V(相对于 $Ag/AgCl(x=1\text{ mol}\%)$)以前, 残余电流很小, 表明经过净化后的 $NaCl-KCl$ 熔盐中杂质基本上被除去. 在-2.00 V以后, 有较大电流出现, 这是由于钠的析出.

图1(b)示出钇离子在 $NaCl-KCl-YCl_3$ 熔盐体系中, 铜电极上的循环伏安曲线. 如图, 其阴极过程出现了多个还原峰. Toluipin^[4]等的研究表明: $Y(III)$ 在铜电极 $NaCl-KCl-YCl_3$ 熔盐中的析出电位为-1.9 V, 且 $Y(III)$ 一步还原为 $Y(0)$. 根据背底曲线(图1(a))及文献[4]的结果, 可认为图1(b)中, -1.90 V电位下出现的还原峰即对应于 $Y(III)$ 得三个电子还原为纯金属钇, 而在-1.90 V电位以前出现的还原峰则系 $Y(III)$ 在铜电极上沉积时与基体铜形成合金而引起的.

对图1(b)中第一还原峰进行处理, 得到电位与 $\log[(I_p - I)/I]$ 成直线关系, 表明在电极上进行的是反应物和产物皆可溶的可逆电荷传递反应^[5]. 由直线斜率得到与第一个还原峰(A)对应的电子转移数为3. 用X射线对经恒电位电解的铜电极表面进行分析, 表明: 在-1.73 V

① 本文1994-06-18收到, 1994-10-14收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

② 现在北京航空航天大学103教研室

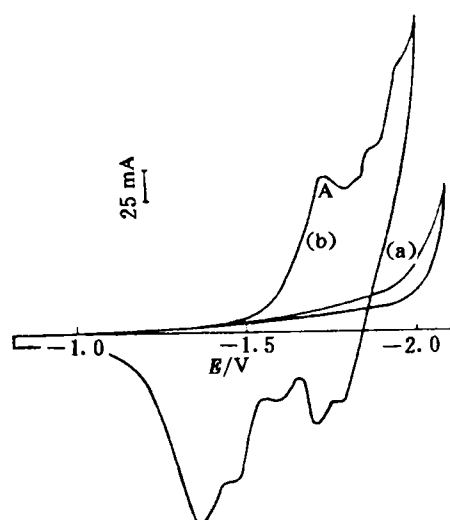
图1 铜电极的循环伏安曲线 ($T=720^{\circ}\text{C}$)(a) NaCl-KCl 体系. ($A=2.2\text{ cm}^{-2}$, $v=48\text{ mV/s}$)(b) NaCl-KCl- YCl_3 体系. ($A=2.6\text{ cm}^{-2}$, $v=48\text{ mV/s}$)

Fig. 1 Voltammogram obtained on copper electrode

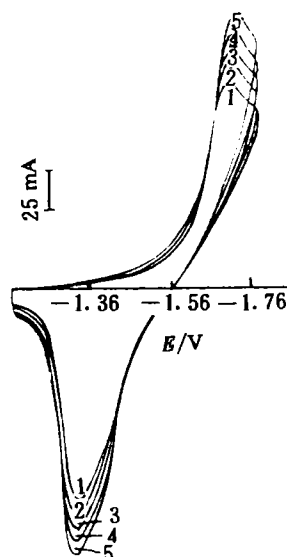
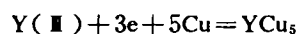


图2 钇离子在铜电极上的循环伏安曲线

 $v(\text{mV/s})$: 1. 62, 2. 77.5, 3. 88.6, 4.103.3, 5. 124, ($T=720^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{YCl}_3}=1.7$ $\text{mol}\%$)Fig. 2 Voltammogram of Y^{3+} on copper electrode.

电位下出现的还原峰(A)对应于 YCu_5 合金的形成. 综合以上结果可得形成 YCu_5 合金的反应为



为了避免后面的还原波对还原波(A)的影响,把扫描范围调节到第二波出现之前,测量不同扫描速度下的循环伏安曲线. 结果如图2所示. 随着扫描速度的增加,峰电位基本上保持恒定(-1.76 V). 而阴极峰电流则与扫描速度的平方根成正比. 可见,与还原波相关联的形成 YCu_5 合金的反应是一个由扩散过程控制的不可逆反应. 合金化过程涉及到合金化原子往基体内扩散. 图3为一组在不同电位下的电流时间曲线. 在铜电极上电流随时间的增加而逐渐减小,这是典型的钇原子往铜基体内扩散控制的动力学特征^[6]. 由于合金化过程是由钇原子往铜基体内的扩散控制,因此可从下式计算钇原子在铜基体内的扩散系数^[7]:

$$i_M = \frac{nFC^*}{f_M} (fvD_Y)^{1/2} \exp \{f(E^\circ - E_i + vt)\} \quad (1)$$

i_M 为任意时刻的电流密度值, D_Y 为钇离子在电极内的扩散系数, v 为扫描速度, t 为时间, E_i 为起始电位, f_M 为钇原子的活度系数, C^* 为钇离子的初始浓度, E° 为标准电极电位, $f = nF/RT$. 从图4上可以得到 $i_M = 95\text{ mA/cm}^2$, $v = 0.05\text{ V/s}$, $E_i = -0.08\text{ V}$, $E_M = E_i - vt = -1.9\text{ V}$.

文献^[8]报道, $\text{Y}(\text{II})/\text{Y}(\text{I})$ 电对的标准电极电位与温度的关系为 $E^\circ = -3.50 + 5.5 \times 10^{-4}T$ (相对于 Cl^-/Cl_2). 当 $T = 1073\text{ K}$ 时, $E^\circ = -2.91\text{ V}$, 此电位值换算成相对于 Ag/AgCl 参比电极为: $E^\circ = -1.90\text{ V}$. 从钇-铜相图^[9]得知: 钇和铜只形成金属间化合物, 因此可认为合金中钇原子的活度系数为1. 即 $f_M = 1$. 将上述值代入式(1), 得到钇原子在铜基体中的扩散系数为: $D_Y = 4.8 \times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$. 不同扫描速度条件下测得的钇原子在铜基体中的扩散系数列于表1. 只要

温度恒定,钇原子在铜基体内的扩散系数与扫描速度基本无关.

表1 钇原子在Y-Cu合金内的扩散系数与扫描速度的关系

体 系	标准电极电位 (E°/V vs. Ag/AgCl)	温度 (K)	扫描速度 (Vs^{-1})	扩散系数 (cm^2/s)
Y-Cu	-1.90	1073	0.07	4.8×10^{-9}
	-1.90	1073	0.08	5.1×10^{-9}
	-1.90	1073	0.09	5.4×10^{-9}

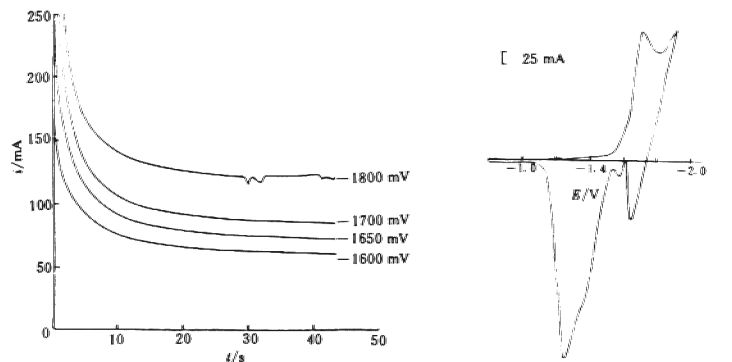


图3 钇离子在NaCl-KCl-YCl₃体系,铜电极上的计时电流曲线($C_{YCl_3}=1.88\text{ mol}\%$, $T=1\ 073\text{ K}$)

Fig. 3 Current-time transients during cathodic potentiostatic polarization of copper electrode in NaCl-KCl-YCl₃ system

图4 钇离子在NaCl-KCl-YCl₃体系,铜电极上的循环伏安曲线($T=720\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_{YCl_3}=9.4\times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

Fig. 4 Voltammogram of Y³⁺ on copper eletrode in NaCl-KCl-YCl₃ system

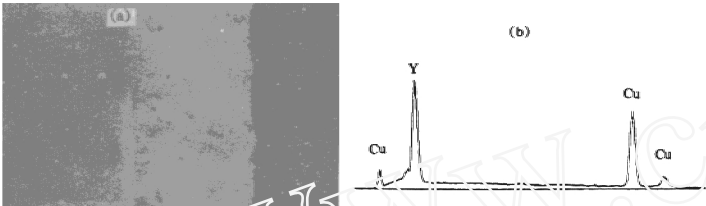


图5 钇铜合金层的形貌及组成 (a) 钇铜合金层的横截面图, (b) 钇和铜在合金层里的分布

Fig. 5 Morphology and composition of Y-Cu alloy layer

图5 为用铜阴极在 -1.80 V 电位下进行30 min 恒电位电解得到的合金镀层截面图及铜、钇元素在合金镀层里的含量分布图。在上述条件下得到的钇铜合金层均匀,至密,厚度大约为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 左右。又对铜基体及经过表面合金化的铜基体表面进行显微硬度测试,分别为: $V_{\text{铜}}=97.3\text{ kg/mm}^2$, $V_{\text{钇-铜}}=253\text{ kg/mm}^2$ 。显然,铜基体经表面合金化后,表面硬度有很大提高。

2 结 论

钇离子在 NaCl-KCl-YCl_3 熔盐体系、铜电极上还原时,首先与基体形成金属间化合物,然后才析出纯金属钇。金属间化合物的形成过程由钇原子往铜基体内的扩散控制。

The Electrode Process of Y(Ⅲ) on Copper Electrode and Its Surface Metallizing

Zhou Chungen Duan Shuzhen

(Department of Physical Chemistry, University of Science and
Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract The reduction of yttrium ion on copper electrode in NaCl-KCl-YCl_3 molten salts has been investigated. The results indicate that the formation of intermetallic compounds is occurred before the metallic yttrium to be formed. The formation of intermetallic compounds is controlled by the process of which yttrium atoms are diffusing into copper electrode. The kinetic characters to diffusion of yttrium atoms were also discussed.

Key words Yttrium, Electrode process, Metallizing, Cyclic voltammetry

References

- 1 Cook N C. *Sci. Amer.*, 1969, 221:38
- 2 Sethi R S. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1979, 9:411
- 3 duan S, Zhao L. *Proc. 7th. Int. Symp. On Molten Salts, Montreal, May 1990*. Electrochemical Soc, Inc, 1990:525
- 4 Toluipin E S et al. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1982, 55(2):465
- 5 Mamantov G, Manning D L, Dale J M. *J. Electronal. Chem.*, 1965, 9:253
- 6 Delepinay J, Bouteillon J, Traore S. *J. of Applied Electrochemistry*, 1987, 17:294
- 7 周春根. 重稀土钇在熔盐中的电沉积及表面合金化, [博士学位论文]. 北京:北京科技大学, 1993
- 8 Hoshino Y. *Can. J. Chem.*, 1970, 48:685
- 9 Chakrababarti D J, Laughlin D E. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1981, 2(3)