

文章编号: 1000-324X(2002)06-1124-05

电沉积法制备钴与镧、铈的非晶态合金及其晶化动力学研究

史鸿运, 邓 洁, 张云黔, 董 俊

(贵州大学化学系, 贵阳 550025)

摘 要: 稀土元素 (La, Ce) 的标准还原电位较负, 在水溶液中很难电沉积出来, 通过选用适合的络合剂和工艺条件制备出 Co-La, Co-La-P, Co-Ce, Co-Ce-P 以及 Co-P 合金, 并具有非晶态的结构. 本文对这几种非晶态合金进行了晶化动力学研究, 用差示扫描量热法 (DSC) 测定了它们的晶化活化能以及所遵守的动力学方程.

关 键 词: 稀土 (La, Ce)Co 合金; 非晶态镀层; 电沉积; 晶化动力学

中图分类号: O 614 **文献标识码:** A

1 引言

我国稀土资源的工业储量约占世界的 80%. 由于这一资源优势, 长期以来, 稀土元素的开发利用研究在我国一直倍受重视, 并在工农业生产中取得丰厚的回报. 近年来, 基础研究证明, 稀土元素在高科技领域, 特别在功能材料方面具有独特的性能^[1], 因而促进了各类含稀土材料的制备的研究. 由于 Fe, Co, Ni 在形成非晶态合金时是其它元素的理想母体. 理论上, 非晶态合金可以使各向异性和磁致伸缩同时接近于零, 从而可获得极其优异的软磁特性. 本文拟用电沉积方法制备 La、Ce 与 Co 元素的非晶态合金材料, 以期为进一步开展应用研究提供物质基础.

由于稀土元素特殊的电化学性质, 目前在水溶液体系尚不能用电还原的方法得到纯金属; 但制备出含稀土合金是可能的, 并已有一些报道^[2~5]. 我们试图在此基础上进一步制备具有非晶态特征的镀层, 并对其晶化动力学进行初步的探讨.

2 实验部分

2.1 非晶态镀层的制备与测试

本文制备了 Co-La, Co-La-P, Co-Ce, Co-Ce-P 以及 Co-P 五种非晶态镀层, 现给出 Co-La 镀层的镀液配方和工艺条件为:

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25 mol·L⁻¹;

$\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.25 mol·L⁻¹;

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mol·L⁻¹;

收稿日期: 2001-10-15, 收到修改稿日期: 2002-01-18

基金项目: 贵州省科委基金 (95-3004)

作者简介: 史鸿运 (1936-), 男, 教授. E-mail: hyshi@tmail.gzu.edu.cn

pH=8; 电流密度 $D_k=2\sim5\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$; 阳极材料为纯 Co 棒; 阴极为 0.8mm 厚的纯 Cu 片 (20mm×50mm); 施镀温度 t 为 20~50°C; 镀层厚度为 50~70 μm .

含磷的镀层则在镀液中加入 30~60g·L⁻¹ 的 NaH₂PO₂·H₂O. 所用试剂均为分析纯.

镀层经 X 射线衍射分析和热分析证明为非晶态结构 (见图 1、2). 五种镀层的化学成分测定均用 TN5400 能谱仪 (美国 Tracor Northren 公司出品). 每个样品分别选 5 个微区测定, 然后取平均值. 其结果列在表 1 中. 图 3 给出 Co-La 和 Co-La-P 镀层用能谱仪分析的结果.

其晶化后物相分析用 Y4-Q 型 X 射线多晶衍射仪进行 (CuK α 、40kV、20mA), 结果见表 1.

表 1 镀层组成和晶化后的主要物相

Table 1 Composition of coatings and main phases after crystallization

Alloy coating	Alloy composition/wt%				Phase (After crystallization)
	Co	La	Ce	P	
Co-La	89.04	10.96			Co ₂ La, Co ₅ La
Co-Ce	91.82		8.18		Co ₂ Ce, Co ₁₇ Ce ₂
Co-La-P	82.32	11.15		6.54	Co ₂ P, Co ₂ La
Co-Ce-P	85.74		2.25	12.01	Co ₂ P, Co ₂ Ce
Co-P	92.67			7.33	Co ₂ P, α -Co

二价钴在不同溶液介质中的电化学行为的研究用 BAS-100A 型电化学分析仪进行 (美国生物分析系统公司出品). 使用的工作溶液与镀液保持一致. 工作电极为直径 1mm 的纯 Cu 丝, 参比电极为甘汞电极, 辅助电极为直径 0.5mm 的 Pt 丝, 扫描速度为 50mV/s, 并电磁搅拌, 用氨水调节溶液的 pH 值.

2.2 非晶态镀层的晶化动力学研究

2.2.1 实验方法

用日本岛津公司出品的 DT40 型热分析仪进行 DSC 非等温法的测定工作. 对仪器的基线、温度、热量进行了调整 and 标定; 样品用量为 5mg 左右, 未稀释; 参比物为 α -Al₂O₃; 铝样品池装样后加盖密封, 在升温过程中用高纯氮气保护; 升温速度为 10°C·min⁻¹, 其 DSC 曲线见图 2.

2.2.2 实验数据处理

本文使用微分法方程和积分法方程进行数据处理 [6,7].

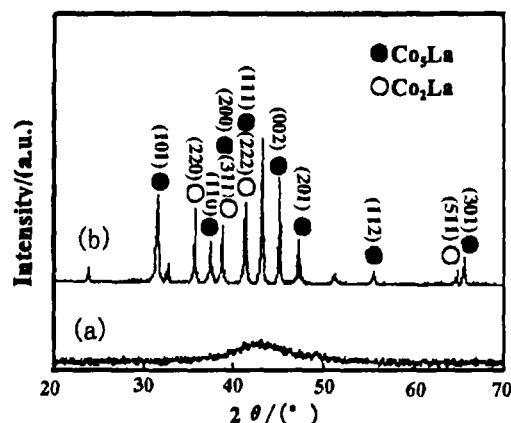


图 1 Co-La 合金镀层的 XRD 图

Fig. 1 XRD of Co-La alloy coatings

(a) Before crystallization; (b) After crystallization (500°C, 2h)

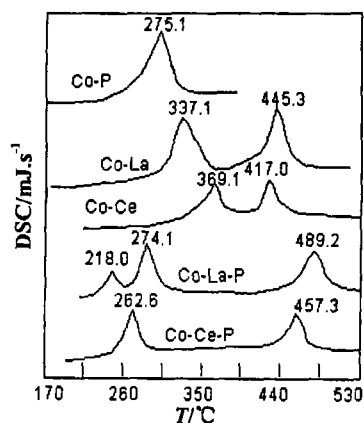


图 2 合金镀层 DSC 曲线
Fig. 2 DSC curves of alloy coatings

$$\ln \left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha) \left\{ \frac{E(T-T_0)}{RT^2} + 1 \right\}} \right] = \ln \left(\frac{A}{\Phi} \right) - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T-T_0} \right] = \ln \left(\frac{A}{\Phi} \right) - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

式中 Φ 为升温速率 ($10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), R 为气体常数, A 为频率因子, E 为晶化活化能. 实验时, 在放热峰的温度区间取 8 个点 (T_0 为开始晶化温度), 测量不同温度 T 时反应速率 dH/dt 和反应率 α . dH/dt 为温度 T 时的峰高, α 为 T 时 DSC 曲线的部分面积 ΔH_T 与 DSC 曲线下总面积 ΔH 之比. 再由 $d\alpha/dT = 1/\Delta H \cdot 1/\Phi \cdot dH/dt$, 求出 $d\alpha/dT$. $f(\alpha), g(\alpha)$ 为动力学函数, 本文取自文献 [8], 将测量数据分别代入 (1)、(2) 方程进行数据处理, 即可求出晶化活化能以及晶化过程所遵循的动力学方程. 文中只对图 2 中最后一个峰进行测量, 其测量结果见表 2.

表 2 非晶态镀层 E, A 和 r 的实验结果

Table 2 Experimental results of E, A and r for amorphous coatings

Sample	Eqn. (1)			Eqn. (2)		
	$-r$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	$-r$	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$
Co-P	0.9963	185.7	24.52	0.9948	171.0	20.84
Co-La	0.9939	386.5	48.99	0.9933	358.4	40.17
Co-Ce	0.9966	383.0	51.62	0.9950	347.1	46.93
Co-La-P	0.9941	587.3	74.34	0.9960	575.3	76.03
Co-Ce-P	0.9965	535.5	72.80	0.9961	528.5	74.34

3 结果和讨论

3.1 二价钴在不同溶液介质中的电化学行为

对于稀土元素这类还原电位很负的金属元素, 虽然在水溶液中不能单独被电沉积出来, 但一般认为, 在电沉积过程中, 它们可以被铁系元素 (如 Fe, Co, Ni 等) 以诱导共沉积的形式一同被还原形成合金 [5,9]. 文献 [5] 的作者在研究 Ni-La 体系的还原行为时, 其循环伏安曲线提供了有力的证据. 笔者曾用伏安法研究了 CoSO_4 在不同络合剂 (例如酒石酸盐、柠檬酸盐、三乙醇胺、EDTA 等) 存在下的还原行为, 其还原峰与简单离子相比都明显负移. 很显然是因为这些金属离子生成稳定的络离子所致. 当在上述体系中加入 La 或 Ce 后, 均出现还原峰进一步负移的现象. 图 4 给出加入 LaAc_3 的实验曲线, 其负移幅度约 400mV (pH=8). Co-Ce 体系的实验结果与 Co-La 十分相似. 这可能是稀土元素的加入后参予络合并形成了更稳定的络合物, 使阴极极化增大, 因此这种更负的电位有利于 La 或 Ce 与主体元素 Co 一

同被还原出来, 而新生成的含稀土多核络合物的存在形式及稳定性需进一步研究.

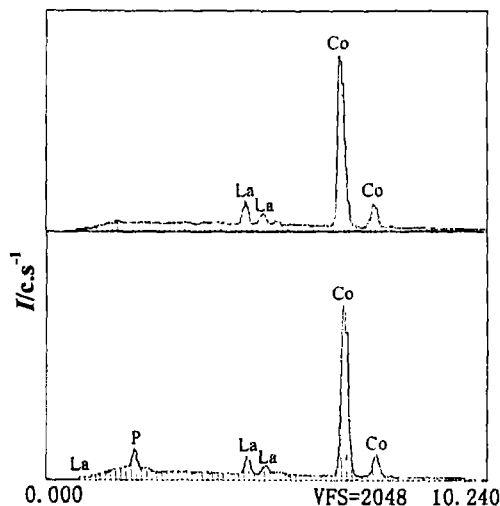


图 3 Co-La 和 Co-La-P 的组成

Fig. 3 Compositions of Co-La and Co-La-P coatings

中发现稀土元素的含量对非晶态的形成至关重要. 根据理论分析, 由两种金属元素所构成的合金体系, 形成非晶态的基本条件则要求其原子半径差别 $>10\%$, 而稀土元素 La, Ce 与 Co 是很好地满足这一条件的. 由于非晶态结构具有短程序的特点, 可以认为, 必须有一定量的非主体元素的存在才能维持这种短程序的结构. 当然两种金属元素在电沉积过程中没有形成晶态的合金而形成了非晶态, 其组成原子的势垒起关键作用^[10].

3.3 晶化活化能

非晶态 Co-P 合金用电沉积方法容易制得. F.Cebollada^[11] 等制备并用 DSC 方法测定了 $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ ($10 < x < 25$) 非晶态体系的晶化活化能, 其数值为 $169.8 \sim 194.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 本文测量结果为 $185.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 而含 La, Ce 的非晶态镀层的晶化活化能明显高于 Co-P, 这说明这类含 La, Ce 的非晶态合金有较高的稳定性, 显然在应用上是比较有利的.

3.4 晶化机理

在反应动力学理论中, 方程 $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} f(\alpha)$ 对均相反应 (气相、液相溶液) 几乎是普遍正确的, 对于复杂的固相反应, 则显示出较大的局限性. 本文采用适合于固相反应的动力学函数 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 进行拟合的方法来确定晶化过程所遵循的动力学方程. 当 $f(\alpha) = (1-\alpha)$, $g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 时, 相关系数 r 最接近 1, 并且其活化能 E 的数值相对比较接近, 这种处理方法应具有一定的合理性^[12,13].

4 结论

用电沉积方法从水溶液体系中制备出含 La, Ce 的 Co 基非晶态合金: Co-La, Co-Ce, Co-La-P 和 Co-Ce-P 以及 Co-P 合金. 经 X 射线衍射分析和热分析证明这些含稀土的钴合金均具有非晶态结构的特点. 通过晶化动力学研究发现, 与 Co-P 非晶态合金相比它们的晶化活化能均较高, 说明 La, Ce 元素的存在使这类非晶态材料变得更稳定, 其晶化过程均遵循

3.2 非晶态合金的形成条件

实验证明用电沉积的方法也能制备稀土金属 (La, Ce) 与钴的非晶态合金, 并且晶化后出现一些合金相 (见表 1). 实验

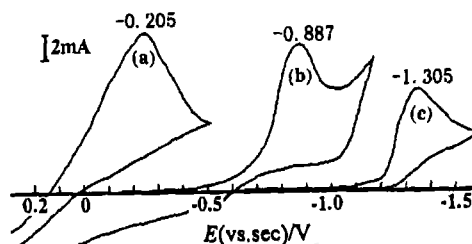


图 4 Co^{2+} 的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms curves of Co^{2+}
(a) CoSO_4 bath; (b) $\text{CoSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ bath;
(c) $\text{CoSO}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{LaAc}_3$ bath

动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} (1 - \alpha)$$

参考文献

- [1] 曾汉民主编. 高技术新材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 123.
- [2] Lokhande C D, Madhale R D, Pawar S H. *Metal Finishing*, 1988, **86** (8): 23-26.
- [3] Lokhande C D, Jadhav M S, Pawar S H. *Metal Finishing*, 1988, **86** (11): 53-54.
- [4] Kayasth S. *J. Radioanal Nucl. Chem.*, 1993, **173** (2): 351-356.
- [5] 刘淑兰, 覃其贤, 成旦红, 等. 物理化学学报, 1995, **11** (12): 1110-1113.
- [6] Sharp J H, Wentworth S A. *Anal. Chem.*, 1969, **41** (14): 2060-2062.
- [7] Bagchi T P, Sen P K. *Thermochimica Acta*, 1981, **51** (2-3): 175-189.
- [8] Reading M. *Thermochimica Acta*, 1988, **135**: 37-57.
- [9] Akiyama T, Fukushima H. *ISIJ International*, 1992, **32** (7): 787-798.
- [10] 郭贻城, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984. 106-107.
- [11] Cebollada F, Gonzalez J M. *J. Mater. Res.*, 1993, **8** (1): 105-111.
- [12] Sestak J, Malek J. *Solid State Ionics*, 1993, **63-65** (1-14): 245-256.
- [13] 李余增. 热分析. 北京: 清华大学出版社, 1987. 92.

Preparation of Amorphous Alloys in Cobalt with Lanthanum, Cerium by Electrodeposition and Its Crystallization Kinetics

SHI Hong-Yun, DENG Jie, ZHANG Yun-Qian, DONG Jun

(Department of Chemistry, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Rare-earth elements (La, Ce) have lower standard equilibrium potential than hydrogen and are very difficult to electrodeposition from aqueous solution. Co-La, Co-La-P, Co-Ce, Co-Ce-P and Co-P alloys deposits having amorphous structure were obtained from aqueous solutions by using optimized electroplating solutions and process conditions. The crystallization kinetics of these amorphous alloy coatings was investigated. The crystallization activation energy and kinetics equation of five kinds amorphous coatings were determined by DSC method. The results indicate that the crystallization activation energy of Co-P, Co-La, Co-Ce, Co-La-P, Co-Ce-P amorphous coatings are 185.7, 386.5, 383.0, 587.3, 535.5 kJ·mol⁻¹ respectively. The crystallization mechanism of four kinds amorphous coatings may be expressed by kinetics equation:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\Phi} e^{-E/RT} (1 - \alpha)$$

Key words rare-earth (La, Ce) Co alloys ; amorphous coating ; electrodeposition crystallization kinetics