

氯化物熔体中镨钴合金形成的电化学研究^{*}

童叶翔 杨绮琴 刘冠昆 王小波

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 用循环伏安法, 恒电位电解断电后的电极电位-时间曲线研究了 Pr(III) 在 NaCl-KCl-PrCl₃ 熔体中, 钴电极上还原的电极过程, 首先生成 Pr₂Co₁₇, 随后依次形成含 Pr 量较多的 Pr-Co 金属间化合物, 然后才析出纯金属镨; 验证了在 1 073 K 形成 Pr-Co 合金的数目. 测得 Pr₂Co₁₇, PrCo₅, Pr₃Co₁₉ 和 Pr₂Co₇ 在 1 073 K 的标准生成自由能分别为 - 156. 33, - 49. 22, - 188. 18, - 34. 74 kJ·mol⁻¹. 并发现在 NaCl-KCl-PrCl₃-CoCl₂ 熔体中, Pr(III) 和 Co(II) 在钼电极上可发生共沉积.

关键词 镨钴合金, 电极还原反应, 氯化物熔盐

分类号 O 646. 54

PrCo₅ 合金是性能优良的永磁材料, 熔盐电解制取含镨量较高的镨钴合金, 可作为制备 PrCo₅ 的中间合金. 采用自耗钴阴极在含镨的氟化物熔体^[1]和氯化物熔体^[2]中电解制取镨钴合金已有报道. 但镨钴合金形成的电化学研究尚未见报道, 本文研究了在 NaCl-KCl-PrCl₃ 熔体中 Pr(III) 在钴电极上的还原过程和在 NaCl-KCl-PrCl₃-CoCl₂ 熔体中, Pr(III) 和 Co(II) 在钼电极上的共沉积, 并测定了 Pr-Co 合金在 1 073 K 的标准生成自由能.

1 实验部分

无水 PrCl₃ 由 Pr₆O₁₁ (99%) 与过量的 NH₄Cl (AR) 在 573 K 反应制取, 升温至 673 K 赶走多余的 NH₄Cl; CoCl₂ 由 CoCl₂·6H₂O 在 523 K 下真空脱水制得. 等 mol NaCl-KCl (AR) 熔融在石英槽中, 673 K 下真空脱水后升温熔融到预定温度, 通氩, 加入 PrCl₃ 测量.

研究电极为钴片 (> 99%), 辅助电极为光谱纯石墨, 参比电极为 Ag|AgCl (x=0.1), NaCl-KCl (等 mol). 研究电极的电位均按 Flegas 数据^[3]换算为相对于氯电极的数值. 使用 DCD 型低频-超低频讯号发生器, HDV-7 B 晶体管恒电位仪, 3086 X-Y 函数记录仪, 在控温及氩气氛下进行电化学测量. 用 WT-722 温度调节器和 KG-6 A 可控硅功率单元控制温度. 经恒电位电解的合金化电极在除去表面盐份后, 用电子能谱和 X 射线衍射分析其组成和物相. 用 EDTA 滴定法分析熔体中 PrCl₃ 和 CoCl₂ 的浓度.

2 结果和讨论

2.1 Pr(III) 在钴电极上的电极过程 图 1 是 Pr(III) 在 Co 电极上 1 073 K 下, NaCl-KCl

^{*} 广东省青年科学基金 (920034) 资助项目

收稿日期: 1996-04-10 童叶翔, 男, 33 岁, 副教授

(等 mol) -PrCl_3 (1.63%) 熔体中的循环伏安曲线. 向负方向扫描时, 在 -2.66 V , -2.76 V , -2.81 V , -2.87 V 和 -2.94 V 处有 5 个转折. 按 Nernst 方程用文献^[4]的数据计算可知 -2.94 V 处的电位转折是由于 $\text{Pr(III)} + 3\text{e}^- = \text{Pr(0)}$ 的电极反应所引起的. 正于 -2.94 V 的其他阴极波可能由于形成 Pr-Co 合金所致. 因为形成合金会产生去极化^[5].

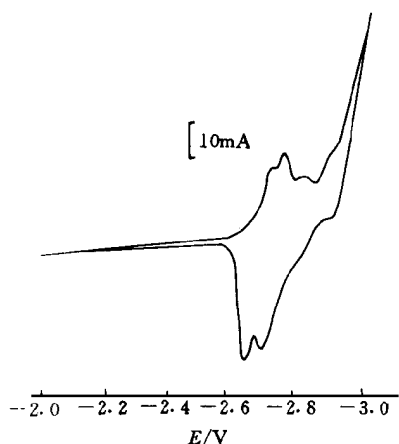


图 1 Co 电极在 NaCl-KCl-PrCl_3 熔体中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetric curve for Co electrode in molten NaCl-KCl-PrCl_3
 $\nu = 20\text{ mV/s}$, $T = 1073\text{ K}$, $A = 0.5\text{ cm}^2$,
 $[\text{PrCl}_3] 1.63\%$

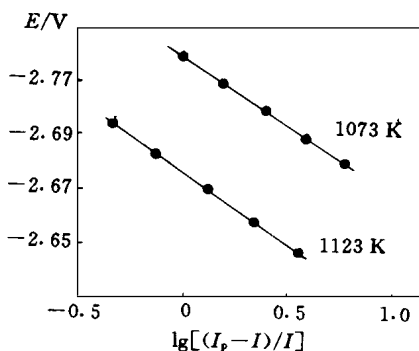


图 2 E 对 $\lg[(I_p - I)/I]$ 关系图

Fig. 2 E vs $\lg[(I_p - I)/I]$

对于原料和产物皆可溶的可逆电荷转移, E 对 $\lg[(I_p - I)/I]$ 图为一一直线, 斜率 $m = 1.72RT/\ln F$ ^[6], 式中 I_p 为峰电流. 对图 1 中的第 1 个阴极峰作 $E-\lg[(I_p - I)/I]$ 图为一一直线 (图 2), 从直线斜率算出 $n = 2.9$. 对 1123 K 循环伏安曲线的第 1 个阴极峰作 $E-\lg[(I_p - I)/I]$ 图亦为一一直线, 从直线斜率算出 $n = 3.2$. 因此第 1 个阴极波进行的电极反应是 3 电子可逆电荷转移反应, 其产物可溶. 这一阴极波的起波电位正于 Pr 的极出电位约 0.3 V , 有明显去极化作用. 根据上述实验结果, 第 1 个阴波相应于形成 Pr-Co 合金.

从 Pr-Co 体系相图^[7]可知, 在 1073 K Co 电极上能存在的金属间化合物有 $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$, PrCo_5 , $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 和 Pr_2Co_7 , 因此, -2.66 V , -2.76 V , -2.81 V , -2.87 V 处的阴极波乃由于形成 Pr-Co 合金所引起的, 其数目与相图中 1073 K 可能存在的金属间化合物的数目相同. 所以, 从第一个阴极波开始, 依次形成 $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$, PrCo_5 , $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 和 Pr_2Co_7 是有可能的.

2.2 恒电位电解断电后的电极电位-时间曲线 Co 电极在 1073 K 的 NaCl-KCl-PrCl_3 熔体中, 控制在析出金属 Pr 的电位下电解, 断电后测得的电极电位-时间曲线如图 3 所示, 图 3 中有 5 个台阶, 它们的电位分别为 -2.95 V , -2.89 V , -2.82 V , -2.78 V 和 -2.68 V , 各自与 1073 K 的循环伏安曲线的电位转折相近, 与循环伏安曲线的结果和 Pr-Co 体系相图相符. 因此, 电位最负的台阶相应于金属 Pr , 其余 4 个台阶相应于 Pr-Co 合金, 电位最正的台阶相应于 $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$.

利用图 3 电极电位-时间曲线的数据, 组成如下电池:



$$(2) \text{Pr} | \text{NaCl-KCl-PrCl}_3 | \text{Pr}_2\text{Co}_5, \text{Pr}_2\text{Co}_{17} \quad E = -2.78 - (-2.95) = -0.17(\text{V})$$

$$(3) \text{Pr} | \text{NaCl-KCl-PrCl}_3 | \text{Pr}_2\text{Co}_{19}, \text{PrCo}_5 \quad E = -2.82 - (-2.95) = -0.13(\text{V})$$

$$(4) \text{Pr} | \text{NaCl-KCl-PrCl}_3 | \text{Pr}_2\text{Co}_7, \text{Pr}_5\text{Co}_{19} \quad E = -2.89 - (-2.95) = -0.06(\text{V})$$

电池 (1) 的反应为 $2\text{Pr} + 17\text{Co} = \text{Pr}_2\text{Co}_{17}$, Cubbs 自由能变化为:

$$\Delta G = -6F[E^\circ - (RT/6F) \ln(T_{\text{Pr}_2\text{Co}_{17}}/T_{\text{Pr}}^3 T_{\text{Co}_{17}}^{17})]$$

因为 Pr, Co, $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ 均为固态, 其活度等于 1, 故 $\Delta G = -6FE^\circ = \Delta G^{[8]}$. ΔG^0 即为 $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ 的标准生成自由能, 计算结果为 $-156.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 同理可得 PrCo_5 , $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$ 和 Pr_2Co_7 的标准生成自由能分别为 -49.22 , -188.18 , $-34.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

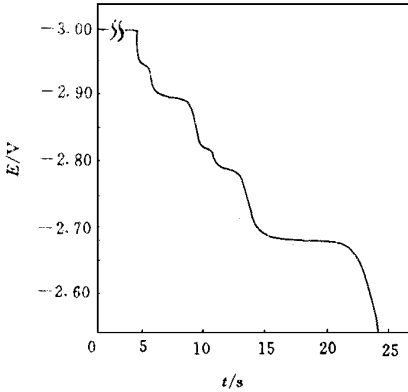


图 3 恒电位电解断电后的电极电位-时间曲线

Fig. 3 E vs t Curve after potentiostatic electrolysis at -3.00 V , 1073 K
Co electrode, 20 min, $[\text{PrCl}_3] 2.52\%$

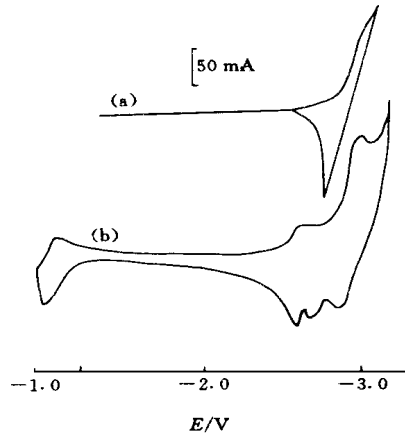


图 4 氯化物熔体中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetric curve in molten chlorides at 1073 K , scanning rate 100 mV/s
(a) Mo electrode, $A = 0.6 \text{ cm}^2$, $[\text{PrCl}_3] 1.73\%$
(b) Mo electrode, $A = 0.6 \text{ cm}^2$, $[\text{PrCl}_3] 1.73\%$, $[\text{CoCl}_2] 0.6\%$

2.3 Pr(III)和 Co(II)在钼电极上的共沉积 图 4a 是用 Mo 电极在 1073 K 下, NaCl-KCl-PrCl_3 熔体中测得的循环伏安曲线. 结果表明 Pr(III) 一步还原为金属 Pr, 即 $\text{Pr(III)} + 3\text{e}^- = \text{Pr(0)}$. 图 4b 是在上述熔体中加入 0.6% CoCl_2 后, 用 Mo 电极测得的循环伏安曲线, 在 -1.35 V , -2.70 V , -2.93 V 和 -3.15 V 处有 4 个转折. 按 Nernst 方程用文献^[4]的数据计算可知 -1.35 V , -2.93 V 和 -3.15 V 处的电位转折分别是由于发生 $\text{Co(II)} + 2\text{e}^- = \text{Co(0)}$, $\text{Pr(III)} + 3\text{e}^- = \text{Pr(0)}$, $\text{Na(I)} + \text{e}^- = \text{Na(0)}$ 电极反应所引起的. 而 -2.70 V 处的阴极波是由于形成 Pr-Co 合金所致. 此电位和图 1 比较说明两者形成合金的电位接近. 反向扫描时出现多个阳极溶出峰也类似, 因此可认为 $\text{Co(II)}/\text{Co(0)}$ 和 $\text{Pr(III)}/\text{Pr(0)}$ 的电位虽然相差超过 1 V , 却仍能在 Mo 电极上共沉积形成 Pr-Co 合金. 因为图 4b 的扫描速度快 (100 mV/s), 故阴极峰少于图 1 (20 mV/s) 的阴极峰数.

根据图 1 和图 4b 选取电位为 -2.80 V , 用 Co 电极在 1073 K 下, NaCl-KCl-PrCl_3 熔体中恒电位电解 20 min, 合金化电极表面经二甲亚砷浸泡除去盐份后, 用电子能谱和 X 射线衍射分析其组成和物相, 结果表明合金化电极表面的组成和物相为 Pr 和 PrCo_5 , 而不存在

$\text{Pr}_{15}\text{Co}_{19}$ 相, 可认为 $\text{Pr}_{15}\text{Co}_{19}$ 在电极表面是不稳定的, 即使在循环伏安曲线上出现相应于此化合物的阴极峰也是瞬时的, 这和文献 [2, 7] 的结果一致。

参 考 文 献

- 1 Morrice E, Shedd E S, Wang M M, et al. Preparation of cobalt-rare-earth alloys by electrolysis. J Met, 1969, 21(1): 34
- 2 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 氯化物熔体中电解制取镨钴合金的研究. 广东有色金属学报, 1993, 3(2): 111
- 3 Flengas S N, Ingraham T R. Electromotive force series of metals in fused salts and activities of metal chlorides in 1: 1 molar KCl-NaCl solutions. J Electrochem Soc, 1959, 106: 714
- 4 Hamer W J, Malmberg M S, Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte. J Electrochem Soc, 1956, 103: 8
- 5 Kabanov B N, Astakhov I I, Kiseleva I G. Formation of crystalline intermetallic compounds and solid solutions in electrochemical incorporation of metals into cathodes. Electrochim Acta, 1979; 24: 167
- 6 Mamantov G, Manning D L, Dale J M. Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential. J Electroanal Chem, 1965, 9: 253
- 7 章复中, 古力军. 钴-稀土二元系相图(上). 稀土, 1981(3): 58
- 8 杨绮琴, 刘冠昆, 童叶翔, 等. Ni 在 NaCl-KCl- PrCl_3 熔体中的电化学合金化. 金属学报, 1992, 28B(3): 111

Electrochemical Studies on Formation of Pr-Co Alloy in Molten Chloride

Tong Yexiang* Yang Qiqin Liu Guankun Wang Xiaobo

Abstract The cyclic voltammetry and electrode potential-time curve after potentiostatic electrolysis were used to study the electrode process of Pr(III) reduced on Co cathode in molten NaCl-KCl- PrCl_3 . The $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$ forms at first and then the intermetallic compounds of Pr-Co containing more Pr form in sequence. The metallic Pr deposits at last. Potential-time curves have been made to testify the number of Pr-Co alloys at 1 073 K. The standard free energy of formation for $\text{Pr}_2\text{Co}_{17}$, PrCo_5 , $\text{Pr}_{15}\text{Co}_{19}$ and Pr_2Co_7 determined are -156.33 , -49.22 , -188.18 , $-34.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ at 1 073 K. The electrode process of Pr(III) and Co(II) codeposited on Mo electrode in the molten NaCl-KCl- PrCl_3 - CoCl_2 system has been studied.

Keywords Pr-Co alloy, electrode reaction of reduction, chloride melt

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275