

二甲基甲酰胺中 Y-Mg-Co 合金膜的电化学制备*

王建朝¹ 何凤荣 刘冠昆 童叶翔(中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; ¹ 青海师范大学化学系, 西宁 810008)

摘要 研究了二甲基甲酰胺(DMF)中 Y(III) 和 Mg(II) 及 Co(II) 在 Pt 电极上的电化学行为. 结果表明, Y(III)、Mg(II) 及 Co(II) 在 Pt 电极上一步不可逆还原为 Y(0)、Co(0) 和 Mg(0). 在 301 K 时, 利用循环伏安法分别测定出 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ 中 Mg(II) 的扩散系数和传递系数为 $2.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.11; $\text{CoCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ 中 Co(II) 的扩散系数和传递系数为 $1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.24; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ 中 Y(III) 的扩散系数和传递系数为 $1.68 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 0.10. 在铜电极上于 $-1.50 \sim -3.00 \text{ V}$ (vs SCE) 下恒电位电沉积, 得到黑色、光滑致密、粘附性好的 Y-Mg-Co 合金膜, 其中 Y 含量为 3.88% ~ 58.66%; Mg 含量为 4.51% ~ 17.52%.

关键词: 钇, 恒电位电沉积, Y-Mg-Co 合金, 扩散系数, 传递系数

中图分类号: O646, TG153.1

镁作为低环境负荷型高强度轻质材料引起人们的关注, 镁合金的开发应用研究日益活跃. 稀土镁合金以其优良的耐高温、耐腐蚀和良好的拉伸强度及蠕变性能以及轻质性, 广泛应用于飞机引擎、火箭、导弹、人造卫星、车轮、电子产品诸方面. 中山大学电化学组研究了在高温熔盐中电解制备 Y-Mg 合金^[1]; 在非水体系中制备 Y-Co 合金^[2]. 为了得到性能更好的稀土镁合金, 研究制备了三元、四元甚至五元的稀土镁合金. 关于稀土(RE)-Mg-Co 三元贮氢合金也有报导^[3]. 这些合金大多是采用机械合金法制备, 其工艺设备复杂, 能耗高. 本文研究室温下在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中电沉积制备 Y-Mg-Co 三元合金, 测定了相关的动力学参数. 在铜电极上于 $-1.50 \sim -3.00 \text{ V}$ (vs SCE) 下恒电位电沉积, 得到沉积形态良好的 Y-Mg-Co 合金膜.

1 实验

实验所用二甲基甲酰胺(AR)经活化的 0.4 nm

分子筛干燥数日和减压蒸馏处理. 无水 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (AR) 由上海分析试剂厂提供. CoCl_2 (AR) 和 LiClO_4 (AR) 采用重结晶和真空干燥处理. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 由 Y_2O_3 (99.9%) 和分析纯的 HNO_3 经化学反应, 重结晶和真空干燥得到; 尿素(AR) 经真空干燥处理. 实验采用自制三电极体系, 工作电极(WE)为铂丝(面积: 0.072 cm^2 , $\phi: 0.05 \text{ cm}$, $l = 0.23 \text{ cm}$) 和铜片(面积: 0.20 cm^2 , $0.20 \text{ cm} \times 0.50 \text{ cm} \times 2$), 其前处理为: 表面磨光 → 水洗 → 碱洗 → 水洗 → 酸活化 → 蒸馏水洗 → 丙酮洗 → 干燥. 辅助电极为铂片, 参比电极为双盐桥系统连接的饱和甘汞电极(SCE), 文中所用的电位均相对于 SCE. 实验前通入 99.99% 的氩气 30 min 以赶走溶液中的氧气. 整个实验在室温 (28 ± 1) °C 和氩气氛下进行. 使用 HD-1A 型低频 - 超低频函数发生器, HDV-7C 晶体管恒电位仪, 3086X-Y 函数记录仪进行电化学测量; 用 Hitachi S-520 扫描电子显微镜及 Oxford-ISIS 300 能谱仪分析合金形态及组成, 阴极还原产物用 D/MAX-3A X 射线衍射

分析仪确定物相组成.

2 结果与讨论

2.1 Mg(II)、Y(III) 和 Co(II) 在 Pt 电极上的电化学行为

2.1.1 Mg(II) 在 Pt 电极上的电化学行为

因溶剂 DMF 的电导率非常低, 因此实验选用 LiClO_4 作为支持电解质. 图 1a 为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4$ -DMF 溶液的循环伏安曲线. 由图 1a 可知该体系在 Pt 电极上的阴极极限达到 -3.31 V , 阳极极限为 1.22 V , 电化学窗口为 4.53 V . 在 -1.26 V 处出现的电位转折可能是体系未除尽的微量水的析氢所致. 图 1b 为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4$ -DMF 中的循环伏安曲线, 可见在 -1.61 V 附近有一个还原峰, 起峰电位为 -1.30 V . 与图 1a 比较可认为其对应于 $\text{Mg}(\text{II})$ 的还原, 即: $\text{Mg}(\text{II}) + 2\text{e} = \text{Mg}(\text{O})$; 回扫时在 -1.20 V 附近有一个氧化峰, 为 Mg 的氧化, 但其氧化峰面积与还原峰面积相比相差较大, 初步可以认为 $\text{Mg}(\text{II})$ 的还原是不可逆的. 在不同扫描速率 (v) 下进行循环伏安曲线扫描, 可以看出, 随着 v 的增大, 峰电位 (E_p) 逐渐负移. 作 $E_p - \ln v$ 图得到一条直线, 进一步证明 $\text{Mg}(\text{II})$ 在 Pt 电极上为一步完全不可逆反应. 由图 1b 中的还原峰可得半峰电位 ($E_{p/2}$) 与峰电位 (E_p) 之差为 0.23 V , 对于完全不可逆反应, $|E_{p/2} - E_p| = 1.857 RT / (\alpha n_a F)^{[4]}$, 可求得电荷传递系数 $\alpha = 0.11$.

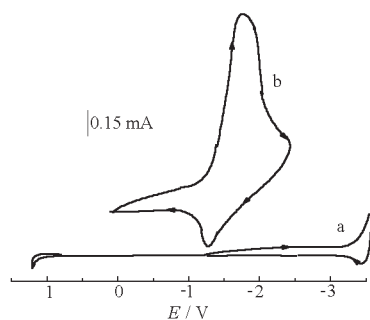


图 1 体系在 $\text{Pt}(0.072 \text{ cm}^2)$ 电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of system on Pt electrode in different solutions

- (a) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4 + \text{DMF}$;
 (b) $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4 + \text{DMF}$; $T = 301 \text{ K}$, $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

在 301 K 的峰电流 $i_p = 2.97 \times 10^5 \cdot n(\alpha n_a)^{1/2} \cdot A c_0^* D_0^{1/2} v^{1/2[4]}$, 其中 A 为电极几何面积, D_0 为扩散系数, c_0^* 为 $\text{Mg}(\text{II})$ 的浓度, n 为电极上总的电子转移数. 由图 2 的实验数据, 作 $i_p - v^{1/2}$ 图可得到一条直线, 其斜率 $K = 2.97 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} \cdot A c_0^* D_0^{1/2}$, 可求得 301 K 时 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ - $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4$ -DMF 体系中 $\text{Mg}(\text{II})$ 的扩散系数为 $2.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

由于镁的电极电位非常负, 在水溶液中的标准电极电位 $E^\ominus = -2.36 \text{ V}^{[5]}$ (*vs SHE*), 在水溶液中沉积非常困难. 在 DMF 中沉积镁虽有报导^[6], 但在本文实验条件下采用 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -DMF 在 -1.60 V 恒电位电沉积, 电流很快衰减至 0.20 mA , 经过 30 min 后电极表面只能看到薄薄一层浅灰色的沉积物, 用滤纸一擦即掉, 水中不溶, 但溶于稀盐酸. 据此我们认为, 溶剂虽经过脱水处理, 但仍有微量的水存在, 导致了镁在 DMF 中电沉积困难, 原因可能是在电极表面生成了导电性差的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜, 阻碍了电化学反应的进行, 形成过程如下:
 $\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{Mg}(\text{II}) + \text{e} = 1/2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 1/2\text{H}_2$

2.1.2 Y(III) 在 Pt 电极上的电化学行为

$0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ - $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4$ -DMF 体系于 Pt 电极上不同扫描速率下的循环伏安曲线如图 3 所示. 从图中曲线 1 可以看出, 起峰电位为 -1.25 V , 峰电位大约为 -1.65 V , 与图 1a 比较可以认为在峰电位 -1.65 V 下出现的还原峰对应于 $\text{Y}(\text{III})$ 的还原, 即 $\text{Y}(\text{III}) + 3\text{e} = \text{Y}(\text{O})$. 回扫时在 $-$

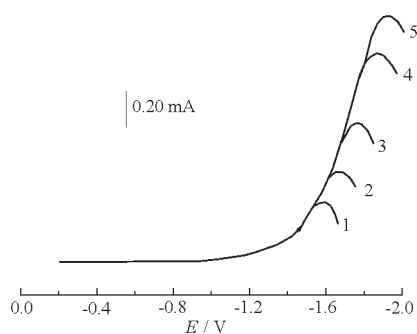


图 2 体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of the system at different sweeping rates

- curve 1 ~ 5 corresponding $20, 50, 100, 200, 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4 + \text{DMF}$. $T = 301 \text{ K}$; WE: $\text{Pt}(0.072 \text{ cm}^2)$

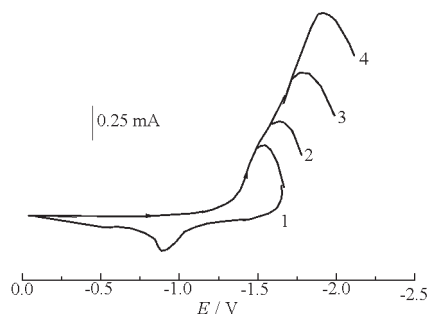


图3 体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammogram of the system at different sweeping rates

curve 1-4 corresponding 10, 20, 50, 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in
 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{LiClO}_4 + \text{DMF}$. $T = 301 \text{ K}$; WE: Pt (0.072 cm^2)

0.9 V 左右有一较弱的氧化峰, 这是一个不可逆的过程, 在该电位下是金属钇的溶解. 从图 3 可以看出, 随 v 的增大电位向负方向移动. 作峰电位 $E_p \sim \ln v$ 图, 得到一条直线, 进一步证明 Y(III) 在 Pt 电极上为一步完全不可逆反应. 由图 3 中曲线 3 的还原峰可得其半峰电位 ($E_{p/2}$) 与峰电位 (E_p) 之差 $|E_{p/2} - E_p| = 0.15 \text{ V}$, 对于完全不可逆反应 $\text{Y(III)} + 3\text{e} = \text{Y(0)}$ 的 $|E_{p/2} - E_p| = 1.857 RT / \alpha n_a F^{[4]}$, 求得电荷传递系数 $\alpha = 0.10$. 由图 3 的实验数据作 $i_p \sim v^{1/2}$ 图得一直线, 同理可得到 301 K 时 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4 - \text{DMF}$ 体系中 Y(III) 的扩散系数 $D_0 = 1.68 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.3 Co(II) 在 Pt 电极上的电化学生行为

图 4 是 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

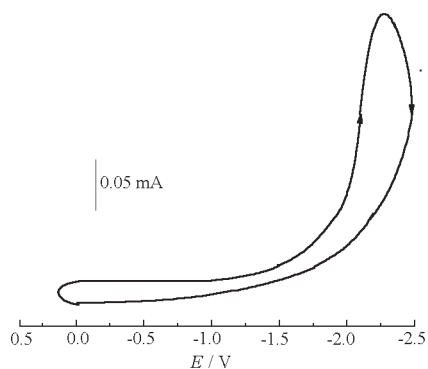


图4 体系在 Pt 电极上的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammogram in of the system
 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $\text{LiClO}_4 - \text{DMF}$ on Pt electrode (0.072 cm^2)
 $T = 301 \text{ K}$, $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

$\text{LiClO}_4 - \text{DMF}$ 中的循环伏安曲线. 从图可以看出, 负扫描有一还原峰, 起峰电位为 -1.15 V , 峰电位为 -2.25 V , 与图 1a 比较, 可以认为在 -1.15 V 起峰的还原峰对应于 Co(II) 还原为 Co(0) , 电位回扫时没有很强的氧化峰, 说明 Co(II) 在 Pt 电极上的沉积为一步完全不可逆反应. 同样方法可求得此体系中 Co(II) 的电荷传递系数为 $\alpha = 0.24$, 扩散系数 $D_0 = 1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.2 Y(III)、Mg(II) 和 Co(II) 的共沉积

在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - \text{DMF}$ 体系中考察了 Y(III) 和 Mg(II) 的共沉积. 虽然 Y(III) 和 Mg(II) 在水溶液中的电极电位比较接近, 在 DMF 中的起峰电位和峰电位也很接近, 但由于前述的原因, 在该体系中 Y(III) 和 Mg(II) 的共沉积也非常困难.

在铜电极上 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 0.20$

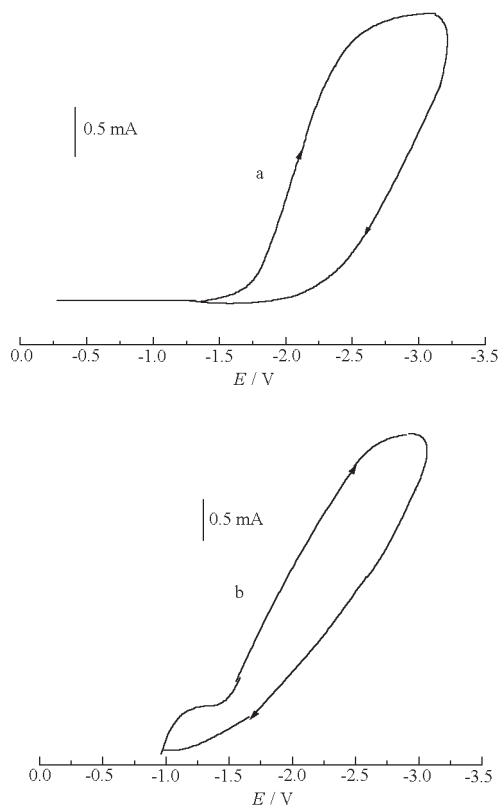


图5 不同体系在 Cu 电极上的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammogram of different systems on Cu electrode ($T = 301 \text{ K}$; $v = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)
(a) $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 - \text{DMF}$, (b) $0.10 \text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 - 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{DMF}$

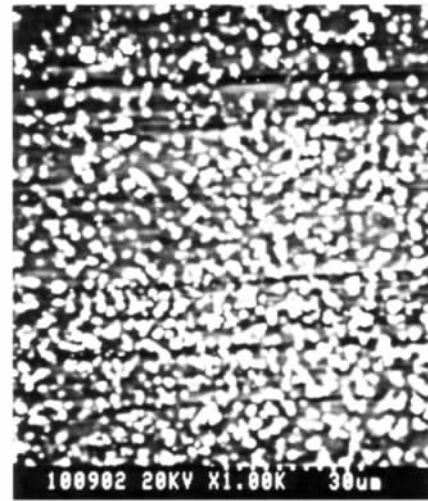
表 1 铜阴极上 Y-Mg-Co 合金膜的组成与形态

Table 1 Composition and morphology of Y-Mg-Co alloy film prepared on Cu cathode at different deposition potentials

E/V	$w(\%)$			t/min	Surface morphology of alloy films
	Y	Mg	Co		
-1.50	3.88	4.51	91.61	15	dark gray, brightness, strong adherence
-2.00	4.68	6.17	89.38	15	black, compactness, strong adherence
-2.40	6.77	9.63	83.60	15	black, compactness, strong adherence
-2.60	14.53	17.50	67.97	15	black, compactness, strong adherence
-2.80	18.62	17.52	63.86	15	black, poor adherence
-3.00	58.66	5.97	35.37	15	black, coarse, poor adherence

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 - \text{DMF}$ 体系的循环伏安曲线如图 5a 所示, 由图可见, 在 -1.71 V 左右起峰的还原峰对应于 Y-Mg-Co 的共沉积, 在该条件下选择不同的电位进行沉积所得沉积膜经 EDAX 分析发现钇和镁含量较低, 沉积膜粘附性较差, 为提高钇、镁含量和改进沉积膜质量, 在体系中加入少量 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 其循环伏安曲线见图 5b. 与图 5a 比较可以看出, 起峰电位有所正移, 峰电位和峰电流无太大变化, 只是在 -1.20 V 左右出现了一个还原峰, 在 -1.20 V 恒电位电沉积 15 min, 得到一灰色、光滑致密、粘附性良好的沉积膜. 经 EDAX 分析该沉积膜几乎全部为钴, 镁、钇含量很少. 在 -1.40 V 起峰的还原峰对应于 Y-Mg-Co 的共沉积, 这在以后的电沉积实验中得到证实. 在 301 K 下, 选取电位 $-1.50 \sim -3.00 \text{ V}$ 区间内进行恒电位电沉积, 以紫铜片 (纯度: 99.9%) 作阴极, 铂片为辅助电极, 沉积时间 15 min, 所得沉积膜用 EDAX 能谱分析, 其中 Y、Mg 和 Co 的含量见表 1.

通过能谱分析发现, 随着沉积电位的负移, 沉积膜中 Y 的含量由 3.88% 递增到 58.66%, 在 -3.00 V 时达到 58.66%; 合金中 Mg 含量由 1.83% 递增到 17.52%, 在 -2.80 V 时达到最大; 沉积层颜色随电位负移逐步变深, 沉积层质量逐渐变差, 在 -2.60 V 以前得到黑色光亮致密的沉积层, 而在 -3.00 V 时沉积层粗糙附着着力较差, 这是由于在较负电位下产生严重的浓差极化所致. 图 6 是 -2.40 V 时沉积层的扫描电镜 (SEM) 照片, 可见获得了均匀致密的沉积层, 对其进行 X 射线衍射分析, 除了铜基体的 3 个衍射峰外, 无其它峰存在, 说明 Y-Mg-Co 合金沉积层为非晶态.

图 6 -2.4 V 恒电位沉积得到膜的 SEM 照片Fig. 6 SEM of alloy film obtained by potentiostatic electrodeposition at -2.4 V

3 结 论

1) 在 DMF 中, 于 Pt 电极上 Mg(II)、Y(III) 和 Co(II) 的电还原为一步完全不可逆过程; 循环伏安法测得 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2$ 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{LiClO}_4 - \text{DMF}$ 中 Mg(II)、Y(III) 和 Co(II) 的扩散系数、传递系数分别为 $2.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、0.11; $1.68 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、0.10 和 $1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 、0.24. 由于微量水在电极上还原形成不溶的导电性差的膜层, 使镁和钇无论是单独沉积还是共沉积皆存在困难.

2) 在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 - 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Y}(\text{NO}_3)_3 - 0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CoCl}_2 - 0.030 \text{ mol} \cdot$

dm^{-3} $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ -DMF 中, 利用恒电位电沉积技术, 在铜电极上于室温电沉积, 可得到 Y-Mg-Co 合金膜, 其中 Y 含量达 3.88% ~ 58.66%; Mg 含量达 4.51% ~ 17.52%.

References

- 1 Liu G K, Yu Q X, Yang Q Q. *J. Electrochem. Soc.*, **1985**, **132**(6): 352C
- 2 He S, Liu GK, Tong YX, Wang Y. *Acta. Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, **1998**, **37**(5): 131 [何山, 刘冠昆, 童叶翔, 王宇. 中山大学学报 (Zhongshan Daxue Xuebao), **1998**, **37**(5): 131]
- 3 Zhang PL, Liu XW, Dai CH. *J. Materials*, **1994**, (2): 23 [张沛龙, 刘宪伟, 戴春华. 材料导报 (Cailiao Daobao), **1994**, (2): 23]
- 4 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1980: 222, 223
- 5 Atkins P W. *Physical Chemistry*. 6th ed. Oxford: Oxford University Press, 1998: 936
- 6 Zhang WZ, Xu DF, Wu XZ. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1989**, **5**(1): 103 [张文智 徐达锋 吴锡尊. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao), **1989**, **5**(1): 103]

Electrochemical Preparation of Y-Mg-Co Alloy Film from Dimethylformamide Bath*

Wang Jian-Chao¹ He Feng-Rong Liu Guan-Kun Tong Ye-Xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275;

¹ Chemistry Department, Qinghai Normal University, Xining 810008)

Abstract The cyclic voltammetry method was used to investigate the electrochemical behaviors of Y(III), Mg(II) and Co(II) in $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ and $\text{CoCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ systems on Pt cathode. Experimental results indicate that the electro-reduction of Y(III), Mg(II) and Co(II) to Y, Mg and Co is an one-step irreversible in process. The diffusion coefficient and transfer coefficient of Y(III) in $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ system at 301 K are $1.68 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 0.10; Mg(II) in $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ system at 301 K are $2.95 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 0.11; Co(II) in $\text{CoCl}_2\text{-LiClO}_4\text{-DMF}$ system at 301 K are $1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and 0.24 respectively. Y-Mg-Co alloy films containing Y from 3.88% to 58.66% and Mg from 4.51% to 17.52% were prepared by potentiostatic electrodeposition on Cu substrate with deposition potential ranging from -1.50 V to -3.00 V (*vs* SCE). Their surface morphologies were smooth, adhesive, uniform and of metallic luster.

Keywords: Yttrium, Potentiostatic electro-deposition, Y-Mg-Co alloy, Diffusion coefficient, Transfer coefficient