

在 LiCl-KCl 熔盐体系中 Zr(IV) 的电化学还原

陈 增, 张密林, 韩 伟, 李胜军, 王 君, 颜永得, 侯智尧

(哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用电化学暂态技术如循环伏安法、计时电位法和计时电流法研究了 K_2ZrF_6 -LiCl-KCl 熔盐体系中, 温度为 923 K 时 Zr(VI) 在钼电极上的电还原过程。结果表明, Zr(VI) 在钼电极上的电还原是通过两步电子转移反应完成的。其电化学反应历程为: $Zr(VI)+2e = Zr(II)$, $Zr(II)+2e=Zr$ 。其中间产物经 X 射线衍射分析为 $ZrCl_2$ 。计时电流曲线研究表明, 锆在析出时存在成核极化现象, 成核过程为瞬间成核过程。

关键词: 熔盐; 电化学还原; 锆; 成核现象

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0456-04

锆及其合金被广泛应用于航天、航空、冶金、原子能、电子、冶金、化工、能源、轻工、机械和医疗等行业, 尤其是在原子能工业中的应用具有重要地位^[1]。目前锆的生产方法主要有金属热还原法和熔盐电解法^[2]。利用金属热还原法生产锆的缺点是间歇式生产, 操作比较困难, 所加锆盐要求温度较高, 对熔体处理不便, 并且盐的加入量较大, 冶炼过程中产生的渣滓较多, 而利用熔盐电解法生产难还原的贵金属是一种流程简单、经济合理、生产可行的工艺方案, 同时学术界在熔盐电解方面也将研究工作向难熔金属及其合金拓展(如锆、钛、铬、硅、钽、钨及其合金)^[3~8]。目前利用熔盐电解法制备锆的工艺研究已比较成熟^[1,2], 然而由于高温条件及电解体系的复杂性, 有关锆的电还原过程机制的研究较少, 对其进行深入的研究将有助于促进利用熔盐电解技术制备锆的工艺条件的改善。

因此, 本实验对 Zr(VI) 的电化学还原过程进行了初步的研究。在熔盐体系选择方面, 考虑到 LiCl-KCl 共晶熔盐体系具有较低的熔点, 所以被认为是一种理想的溶剂体系。另外一方面, 考虑到 $ZrCl_4$ 在温度高于 300 °C 时容易升华, 所以采用 K_2ZrF_6 作为熔盐体系中 Zr(VI) 的来源。目前尚未发现文献报道在 K_2ZrF_6 -LiCl-KCl 熔盐体系中对 Zr(VI) 的电化学行为进行研究。本实验利用电化学暂态技术如循环伏安、计时电位法和计时电流法研究了 Zr(VI) 在钼电极上的电还原过程, 以期能在此基础上为锆的电解工艺奠定基础。

1 实 验

实验装置的结构如图 1 所示。辅助电极为光谱纯石墨棒 (ϕ 6 mm), 使用前经 5% 的稀盐酸煮沸 1 h 后, 再用去离子水进行清洗, 干燥; 研究电极为钼丝 (ϕ 1 mm), 利用 SiC 纸进行抛光后, 再用丙酮进行超声清洗; 参比电极采用 Ag/AgCl 电极, 将银丝插入到含 1.0 mol% AgCl 的 LiCl-KCl 共晶熔盐中, 外用底部钻有小孔的石英套管。

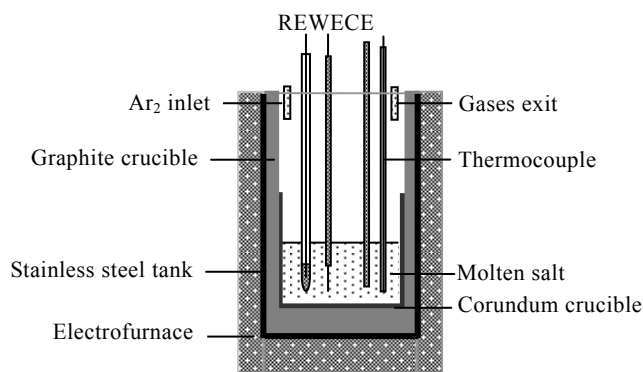


图 1 电解槽装置示意图

Fig.1 Apparatus of electrolysis cell

电解质为 LiCl-KCl(58~42 mol%) 共晶盐, 电解前分别将 LiCl 和 KCl 在 573 和 873 K 条件下在马弗炉中干燥, 之后将电解质放入真空烘箱中在 473 K 条件下储存备用。熔盐体系中若存在杂质, 会对电化学测试

收稿日期: 2008-02-11

基金项目: 国家“863”计划基金资助项目(2006AA032510)

作者简介: 陈 增, 女, 1980 年生, 博士生, 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-82569890, E-mail: chenzeng1011@126.com

过程产生影响, 为了除去熔盐体系中杂质, 在熔盐电解实验之前进行预电解。

电化学性能测试采用德国 ZAHNER 公司的 IM6eX 电化学工作站。炉温控制采用 JWT-702 型控温仪。所有测试均在高纯 Ar 气保护下进行。用 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行结构分析。本工作采用的电化学暂态技术有循环伏安法、计时电位法和计时电流法, 以更好地研究 Zr(VI) 离子在电极上的电化学还原过程。

2 结果和讨论

2.1 循环伏安法

为了更好地研究 Zr(IV) 在熔盐体系中的电化学反应机制, 首先采用工作电极钼丝在 LiCl-KCl 二元混合熔盐体系中进行空白曲线测定, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 当阴极电位扫描至 -2.25 V 时电流开始增加, 此时金属锂开始在电极上析出。在 $0.2 \sim -2.0$ V 电势范围内没有出现氧化还原峰, 这个结果表明在此电势范围内 LiCl-KCl 熔盐体系电化学性能稳定, 不存在氧化还原反应, 另外也表明熔盐体系的杂质是可以忽略的。

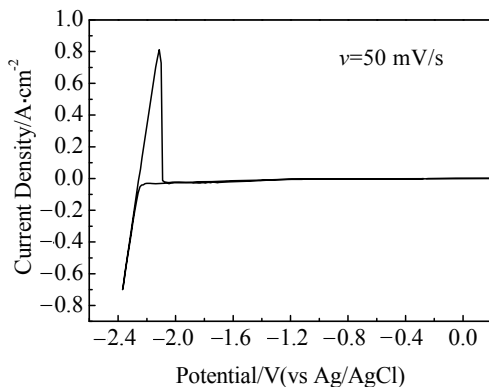


图 2 923 K 时 LiCl-KCl 熔盐体系的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammogram of KCl-LiCl melt at 923 K

图 3 是温度为 923 K 时, K_2ZrF_6 -LiCl-KCl 熔盐体系中 Zr(IV) 在钼电极上的循环伏安曲线。在阴极扫描过程中, 图中出现两个还原峰 A 和 B, 说明 Zr(VI) 应该是经过两步电子转移反应还原为金属 Zr。在阳极扫描过程中, 图中只出现一个氧化峰 A', 没有出现相应于还原峰 B 的氧化峰, 可能是被峰值较大的氧化峰 A' 隐藏所致。从图 3 中可以看出, 随着扫描速度的增加阴极峰 A 的电位发生的变化较小, 这说明此还原反应是可逆程度较大, 可以认为是准可逆反应。对于阴极峰 A, 根据电化学理论^[9]:

$$E_p - E_{p/2} = -2.2RT/nF$$

可以计算出不同扫描速度下阴极峰 A 对应电化学反应的电子转移数约为 2。说明在此处发生的是两电子转移反应, 因此在阴极峰 A 处发生的反应是 $Zr(II) + 2e \rightarrow Zr$, 且产物可溶, 阴极过程接近于可逆。图 4 是相应于循环伏安曲线中还原峰 A 的峰电流和扫描速度方根之间的关系曲线。可以看出它们之间呈线性关系, 且直线通过原点, 说明在含 5% K_2ZrF_6 的 LiCl-KCl 熔盐体系中, Zr(II) 离子的还原过程受扩散控制。循环伏安曲线上相应于阴极峰 B 处发生的反应, 可能是 $Zr(IV) + 2e \rightarrow Zr(II)$ 。

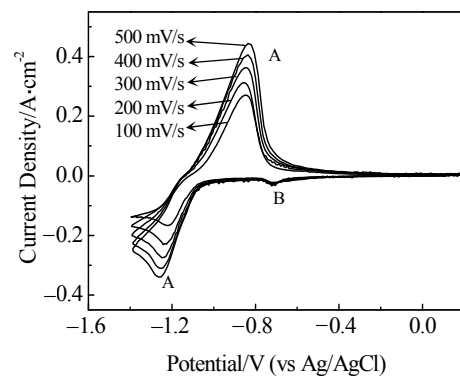


图 3 923 K 时 K_2ZrF_6 (5 wt%)-LiCl-KCl 熔盐体系在不同扫速下的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms at various scan rates for molybdenum electrode in the LiCl-KCl eutectic melt containing 5% K_2ZrF_6 at 923 K

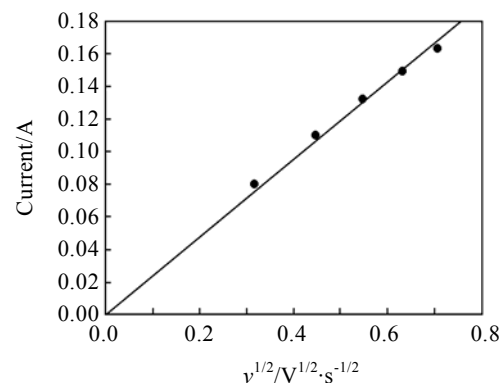


图 4 923 K 时 Zr(II) 的峰电流和扫描速度平方根之间的关系曲线

Fig.4 Dependence of peak currents of the electroreduction reaction of Zr(II) on the sweep potential rate at 923 K

2.2 计时电位法

为了进一步研究 Zr(IV) 的电还原过程, 在电解温度为 923 K 时, 在 LiCl-KCl 熔盐体系中, 测量了钼工作电极上的计时电位曲线, 如图 5 所示。从计时电

位曲线可以看出,图中出现 3 个电位平台,第 1 个平台和第 2 个平台分别与循环伏安曲线中的还原峰 B 和还原峰 A 在相同的电势范围内,计时电位曲线中出现的第 3 个平台应对应于金属锆的析出。图 5 进一步说明了 Zr(IV)是通过两步反应转变为单质 Zr。

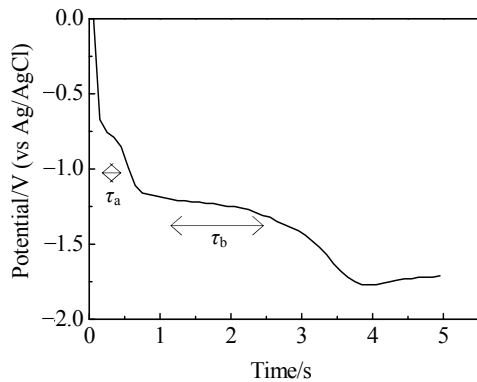


图 5 923 K 时 $K_2ZrF_6(5\%)-LiCl-KCl$ 熔盐体系在钼工作电极上的计时电位曲线(电流密度为 $0.125 A \cdot cm^{-2}$)

Fig.5 Chronopotentiogram for molybdenum electrode in $K_2ZrF_6-LiCl-KCl$ melt at 923 K, Current density = $0.125 A \cdot cm^{-2}$

为了进一步研究 Zr(IV)的还原过程,根据计时电位曲线测量的结果,对 $K_2ZrF_6-LiCl-KCl$ 熔盐体系分别在 -0.75 和 $-1.25 V$ (vs Ag/AgCl)进行恒电位电解,并对电解产物进行分析。在恒电位电解过程中,一部分电解产物沉积在惰性钼电极上,一部分电解产物在坩埚底部。样品经蒸馏水清洗后并在 333 K 条件下进行干燥,对不同电位下得到的电解产物进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。研究发现,在 $-0.75 V$ 进行恒电位电解时所得到的样品为 $ZrCl_2$ (图 6a);在 $-1.25 V$ 进行恒电位电解时所得到的样品为 $ZrCl_2$ 和 Zr 的混合物(图 6b)。

实验结果进一步表明 Zr(IV)还原为单质锆是通过两步电子转移反应完成的,其电化学反应历程如下:
(1) $Zr(IV)+2e \rightarrow Zr(II)$, (2) 即 $Zr(II)+2e \rightarrow Zr$ 。并且 Zr(IV)的中间还原产物以氯化物($ZrCl_2$)的形式存在,而没有出现锆的氟化物,这可能是由于锆生成卤化物要比氟化物更容易而引起的^[10]。

2.3 计时电流法

根据熔盐体系的循环伏安曲线(图 3),在 Zr 析出的电势范围内,在钼电极上进行计时电流曲线的测量,结果如图 7 所示。在计时电流曲线中,电流首先迅速衰减之后出现缓慢上升,表明 Zr 在析出过程中存在成核极化现象。图中电流的下降部分是电极双电层的充电过程及晶核的孕育阶段,因为双电层充电电流逐渐

减小,所以在电位阶跃后电流随时间急剧下降;电流的上升部分表明新相形成之后,在电极电位作用下,继续长大,导致实际阴极面积的不断增大而使电流增大。而且随着阶跃电位的负移,电流上升的趋势越明显,这是因为阶跃电位越负,还原反应的过电位越大,生成的晶核越容易长大。

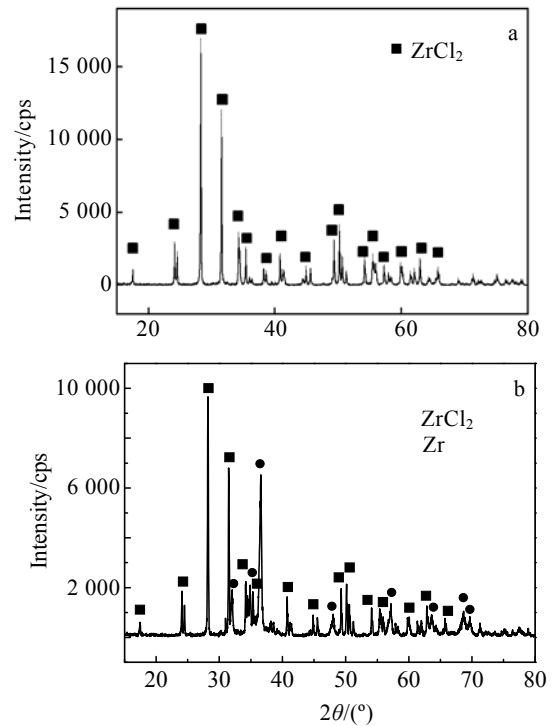


图 6 在 $-0.75 V$ 和 $-1.25 V$ 下进行恒电位电解时获得样品的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the sample obtained under potentiostatic electrolysis at $-0.75 V$ (a) and $-1.25 V$ (b) vs. Ag/AgCl

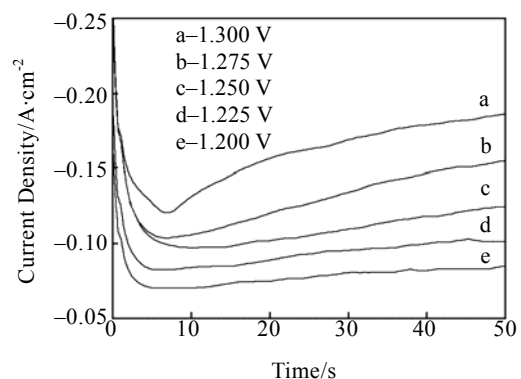


图 7 923 K 时 $K_2ZrF_6(5 wt\%)-LiCl-KCl$ 熔盐体系在钼工作电极上的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperograms for molybdenum electrode in $K_2ZrF_6-LiCl-KCl$ melt at 923 K

为了确定锆在钼阴极上的成核过程是瞬时成核还是逐渐成核, 从计时电流曲线图 7 中取 I 与 $t^{1/2}$ 作图如图 8 所示。 I 与 $t^{1/2}$ 符合很好的直线关系, 因此锆在钼阴极上析出的相过程为瞬时成核过程^[11]。

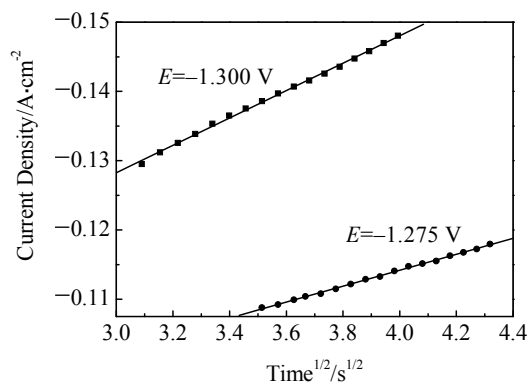


图 8 计时电流曲线中(图 7 中电流上升部分) $I-t^{1/2}$ 线性关系图
Fig.8 Relation between I and $t^{1/2}$ constructed from the rising portion of the curves shown in Fig. 7

3 结 论

1) 在 K_2ZrF_6 -LiCl-KCl 熔盐体系中, Zr(IV) 离子在钼电极上的电化学还原是分两步完成的, 其电化学反应历程为: $Zr(IV) + 2e = Zr(II)$; $Zr(II) + 2e = Zr$ 。

2) 锆在钼电极上析出存在成核极化现象, 其成核过程是瞬时成核过程。

参考文献 References

- [1] Xiong Bingkun(熊炳昆), Yang Xinmin(杨新民), Luo Fangcheng(罗方承) *et al.* *Application of Zirconium, Hafnium and Their Compounds*(锆铅及其化合物应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 170
- [2] Lin Zhenhan(林振汉). *Handbook of Refinement and Metallurgy of Nonferrous Metal*(有色金属提取冶金手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999: 111
- [3] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407: 361
- [4] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1045
- [5] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. *Nature Materials*[J], 2003, 2(6): 397
- [6] Polyakova L P, Taxil P, Polyakov G E. *J Alloys Comp*[J], 2003, 359: 244
- [7] Martinez A M, Castrillejo, BØrresen B *et al.* *J Electroanal Chem*[J], 2000, 493: 1
- [8] Yang Qiqin(杨绮琴), Duan Shuzhen(段淑贞). *Electrochemistry*(电化学)[J], 2001, 7(1): 10
- [9] Barde A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*(电化学方法原理和应用)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 159
- [10] Shen Panyun(申泮云), Che Yunxia(车云霞), Luo Yuji(罗裕基) *et al.* *Series of Inorganic Chemistry*(无机化学丛书第八卷)[M]. Beijing: Science Press, 1998: 110
- [11] Bermejo M R, Gómez J, Medina J *et al.* *J Electroanal Chem*[J], 2006, 588: 25

Electrochemical Reduction of Zr(IV) in the LiCl-KCl Molten Salt

Chen Zeng, Zhang Milin, Han Wei, Li Shengjun, Wang Jun, Yan Yongde, Hou Zhiyao

(Key Laboratory of Superlight Materials & Surface Technology of Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The electrochemical reduction process of Zr(IV) was studied at molybdenum electrodes in K_2ZrF_6 -LiCl-KCl molten salt at 923 K by transient electrochemical techniques, such as cyclic voltammetry, chronopotentiometry and chronoamperometry. The experimental results show that Zr(IV) was reduced to Zr metal by a two-step mechanism corresponding to the Zr(IV)/Zr(II) and Zr(II)/Zr transition. The intermediate product was identified as $ZrCl_2$ by X-ray diffraction. The chronoamperometric studies indicate that nucleation polarization existed during the electrodeposition process of zirconium at molybdenum electrode. This polarization is an instantaneous nucleation process.

Key words: molten salt; electrochemical reduction; zirconium; nucleation

Biography: Chen Zeng, Candidate for Ph. D., College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-82569890, E-mail: chenzeng1011@126.com