

CsCl 对 NaCl-KCl-CsCl 熔盐物理性质及铌涂层电沉积行为的影响

朱利安, 袁伟超, 胡双鹏, 王 震, 叶益聪, 白书欣

(国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 因其优异的综合理化性能, 铌 (Nb) 被广泛应用于航空航天、核能和超导领域。其涂层制备方法中, 熔盐电沉积技术沉积速率快、阴极电流效率高、绕镀性好, 有望实现大规模工业化生产和应用。当前广泛使用的氟化物支持电解质体系毒性大、环保性差, 亟待开展更环保的全氯化物支持电解质体系的开发工作。为实现支持电解质熔盐物性的调控和络合离子的稳定化, 在 NaCl-KCl 体系中添加 CsCl, 制备全氯化物支持电解质体系, 研究 CsCl 对支持电解质熔盐物理性质及 Nb 涂层电沉积行为的影响。结果表明, NaCl-KCl-CsCl 三元混合熔盐的共晶温度约为 485 °C, 随 CsCl 含量增加, 熔盐的初晶温度先降低后增大, 密度增大, 电导率和表面张力减小。CsCl 通过改变熔盐的初晶温度和电导率影响熔盐中离子的传质速度, 进而影响电沉积 Nb 涂层的表面质量, 其优选含量约为 60% (质量分数)。CsCl 的添加可使熔盐中含氧络合离子 NbOF_6^{3-} 的还原电位负于 NbF_7^{2-} , 有助于获得不含氧杂质的 Nb 涂层。

关键词: 铌涂层; 熔盐电沉积; CsCl; 物理性质; 电化学行为

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1332-11

铌(Nb)为体心立方结构的难熔金属, 具有良好的理化性质, 其熔点高(2468 °C)、密度较低(8.57 g/cm³)、高温强度高、热导率高、热中子俘获截面小、超导临界温度高(-263.95±0.05) °C, 且具有良好的耐蚀性、可焊性、延展性和优异的生物相容性。因此, Nb 及其合金常被用于制造超导体、化学反应槽、生物植入体、连接过渡环、反应堆热交换器及核反应堆包覆材料等在特殊工况下服役的关键部件^[1-6]。很多场合下, Nb 只需要以涂层的形式覆盖某种廉价基材即可满足其应用需求, 从而大幅降低材料用量, 降低应用成本。目前, Nb 涂层在生物植入体、超导体和过渡连接环等应用场合均有相关应用报道^[7-10]。

Nb 涂层的主要制备方法包括射频/直流磁控溅射 (radio frequency/direct current magnetron sputtering, RF/DC-MS)^[11-13]、离子束辅助沉积 (ion beam assisted deposition, IBAD)^[14-15]、超音速火焰喷涂 (high velocity oxygen fuel spraying, HVOF)^[16-17]、超高真空电弧沉积 (ultra-high vacuum cathodic arc, UHVCA)^[18-20]、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)^[21-24] 及熔盐电沉积 (electrodeposition, ED)^[25-28] 等。RF/DC-MS 法操作

简单、可重复性高, 制备的涂层纯度高、均匀致密, 但沉积速率较慢, 且靶材昂贵^[11-13]; IBAD 法可以严格控制涂层的厚度和生长速率, 制备的涂层致密、与基体结合强度高, 但设备结构复杂、功耗大, 需要高真空环境, 在工程化应用方面受到很大限制^[14-15]; HVOF 法环境影响小、成本低、生产效率高, 制备的 Nb 涂层厚度可达 100 μm 以上, 但涂层致密度低, 表面粗糙度高^[16-17]; UHVCA 法沉积速率快, 制备的涂层光滑、致密、结合力强, 但在复杂构件上镀膜所需设备昂贵^[18-20]; CVD 法设备简单, 涂层沉积速率高, 但该方法工艺温度偏高 (约 1300 °C), 沉积过程中基体会遭受高温退火, 且 Nb 涂层与基体间的互扩散较为明显, 无法用于耐温性较低的基体或对 Nb 涂层纯度要求较高的应用场合^[21-24]; ED 法沉积速率快、绕镀性好、阴极电流效率高, 制备的 Nb 涂层最厚可达 6.35 mm, 在复杂形状构件上制备的涂层均匀性好、致密、光滑、与基体结合好, 且涂层纯度高^[25-28], 有望实现大规模工业化生产和应用, 因此, 被认为是制备高纯度 Nb 涂层及厚壁构件的理想工艺方法。

用于 Nb 涂层制备的熔盐体系多选用蒸汽压低、

收稿日期: 2023-11-01

基金项目: 湖南省青年人才支持计划 (2020RC3034)

作者简介: 朱利安, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 国防科技大学空天科学学院, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-87007210, E-mail: mr_zla@163.com

稳定性高、吸湿性弱的 K_2NbF_7 作活性盐^[28], 采用氯化物、氟化物或氟氯化物体系作支持电解质。LiF-NaF-KF 与 NaCl-KCl-NaF 等含有氟化物的支持电解质制备的 Nb 涂层质量好, 但毒性较大^[29-30], 不含氟离子的 NaCl-KCl 体系熔点高, 随熔盐温度升高 NaCl 的挥发越剧烈, 对设备的腐蚀也会加剧, 且氯离子极化作用较弱, 导致含 Nb 络合物稳定性差, 因此制备的 Nb 涂层结合力较弱^[28,31]。作为第二配位球阳离子, Cs 离子在常见阳离子中反极化作用较弱, 可以明显增强含 Nb 络合物的稳定性^[8], 因此, 有望通过在 NaCl-KCl 体系中加入 CsCl 获得熔融温度较低且 Nb 络合物的稳定性适中的全氯化物支持电解质体系, 实现高质量 Nb 涂层的高效电沉积。

为评估 CsCl 添加对混合熔盐物理性质及 Nb 离子电化学行为的影响, 本实验开展 CsCl 含量对 NaCl-KCl-CsCl- K_2NbF_7 熔盐物理性质及 Nb 涂层电沉积行为的影响研究, 综合分析 CsCl 的添加对熔盐的初晶温度、密度、电导率及表面张力等熔盐物性、Nb 离子电化学行为及 Nb 涂层沉积质量的影响, 为实现高质量 Nb 涂层的绿色高效电沉积提供理论和技术指导。

1 实验

图 1 是 Nb 离子电化学行为研究和 Nb 涂层电沉积工艺研究的装置示意图。电极和坩埚置于耐热钢制成的密闭套筒中, 整个套筒置于井式炉中, Nb 离子的电化学行为研究在高纯氩气(99.999%)的保护下进行, 熔盐温度采用外衬钼套管的 K 型热电偶测量。分别采用玻璃碳棒($\Phi 2.0$ mm)、玻璃碳坩埚($\Phi 50$ mm \times 76 mm)和铂丝($\Phi 1.0$ mm)作为电化学行为研究用参比电极、辅助电极和工作电极。铂丝采用 3000#砂纸抛光后, 依次在质量分数 5% 的热 HNO_3 溶液、去离子水和丙酮中超声清洗 10 min 后, 于 120 $^{\circ}C$ 烘箱中烘干。玻璃碳棒和玻璃碳坩埚采用 3000#砂纸抛光后, 依次采用丙酮、30% HNO_3 溶液和去离子水中超声清洗 10 min 后, 于 120 $^{\circ}C$ 烘箱中烘干。Nb 涂层电沉积工艺研究时, 采用两电极体系, 工作电极采用 Mo 板(30 mm \times 15 mm \times 1 mm), 辅助电极采用 Nb 坩埚($\Phi 53$ mm \times 96 mm)。电沉积前, 使用 3000#砂纸磨光基材, 乙醇超声清洗 5 min 后烘干; 使用 3000#砂纸磨光 Nb 坩埚, 采用 35% HF 与 10% HNO_3 混合酸清洗 1 min, 最后在乙醇中超声清洗 5 min 后烘干。

采用的支持电解质为 CsCl 质量分数分别为 40%、60%、80% 的 NaCl-KCl-CsCl (其中 NaCl-KCl 摩尔比保持 1:1) 混合盐及纯 CsCl 盐, 均采用以下预处理方法: 将实验用盐置于 200 $^{\circ}C$ 烘箱中烘干 8 h 除去结晶

水, 在氩气保护下加热至 750 $^{\circ}C$ 熔化, 向熔盐中通入氯气除去杂质, 再通入氩气除去残留氯气, 最后自然冷却。将活性盐 K_2NbF_7 置于 120 $^{\circ}C$ 、100 Pa 的真空干燥箱中烘干 8 h 后, 加入到支持电解质中, 使 Nb 离子浓度维持在设定值(电沉积用熔盐 Nb 离子质量浓度为 2.4%; 电化学研究用熔盐 Nb 离子质量浓度为 1.2%)。

在氩气气氛中加热混合盐至 700 $^{\circ}C$, 待熔盐充分熔融混合均匀后, 将 Mo 板浸入熔盐中, 设置样品单位面积电沉积电量为 108 C/cm², 采用 30 和 50 mA/cm² 的电流密度在不同 CsCl 含量的混合熔盐中开展 Nb 涂层的电沉积。

采用循环伏安法研究优选熔盐体系中 Nb 离子的电化学行为。采用 CsCl 含量为 60% 的 NaCl-KCl-CsCl 支持电解质熔盐及向其中添加了 K_2NbF_7 活性熔盐的混合盐作为研究用熔盐体系。在图 1 所示的研究装置中将熔盐加热至 700 $^{\circ}C$, 待熔盐充分熔融混合均匀后, 采用循环伏安法研究熔盐中 Nb 离子的电化学行为。考虑到氧杂质可能会对熔盐电沉积难熔金属的电化学过程产生影响, 本研究设计了两种装置气氛清洗方式,

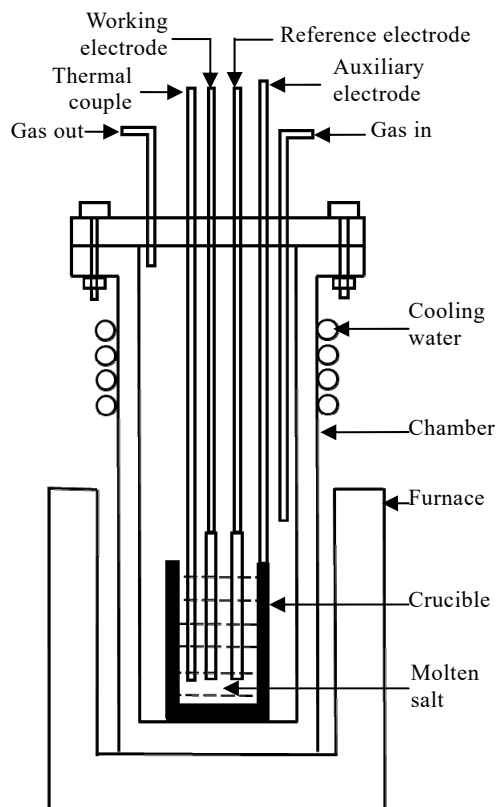


图 1 Nb 离子电化学行为研究装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of apparatus for electrochemical behavior study of Nb ion

以获得不同的含氧量,分析氧杂质对熔盐中 Nb 离子电化学行为的影响规律。装置气氛清洗方式一:将装置抽真空至 20 Pa 以下,然后通入纯度为 99.999% 的氩气,照此重复 3 次,通过多次抽真空洗气的方式尽可能除去装置中的氧杂质;方式二:将装置抽真空至 300 Pa 后,直接通入氩气,不进行清洗,以获得含有微量氧杂质的熔盐体系。

采用德国耐驰 STA 449 F3 热重-差热分析仪(TG-DSC)对支持电解质的初晶温度进行测试,坩埚材质为 Al_2O_3 ,保护气氛为氩气,气体流量为 20 mL/min,温度范围 25~600 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用上海煜志科技 HPP1400 高温熔盐物性测定仪,对支持电解质熔盐的密度、电导率和表面张力进行测试,测试温度范围 600~850 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用捷克泰思肯 MIRA3 LMH 扫描电镜(SEM)对 Nb 涂层的表面和断口形貌进行观察。采用上海研润 HMAS-C1000SZD 硬度测量仪测试 Nb 涂层显微硬度,加载载荷 50 g,载荷保持时间 10 s,硬度测试结果采用 5 个测量点的平均值。

使用 Pandat 2023 软件,NaCl、KCl、CsCl 熔盐数据库对 NaCl-KCl-CsCl 三元熔盐相图进行计算。

2 结果与讨论

2.1 支持电解质物理性质

考虑到熔盐中活性盐 K_2NbF_7 含量较少且会与测试用石墨坩埚发生反应,因此只测试不同 CsCl 含量的 NaCl-KCl-CsCl 支持电解质的物理性质。不含 CsCl 的 NaCl-KCl 二元共晶熔盐的物理性质附在测试结果中供读者参考。

2.1.1 初晶温度

图 2 为 CsCl 含量为 60% 的 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的升温 DSC-TG 曲线,可看出该体系熔盐在 323.2、485.4 $^{\circ}\text{C}$ 存在 2 个吸热峰,由 TG 曲线可知,在 323.2 和 485.4 $^{\circ}\text{C}$ 附近熔盐质量变化较小,可推断这 2 个温度下未发生气相相变,只可能发生凝聚相(固-固或固-液)间的相变。随着温度继续升高,在 520 $^{\circ}\text{C}$ 附近,熔盐质量发生较为明显的下降,说明此时熔盐的挥发变得逐渐显著。

由纯 CsCl 的 DSC 曲线可知(图 3),其在 482.5 $^{\circ}\text{C}$ 存在 1 个吸热峰,此时 CsCl 发生固态相变,其晶体结构由 CsCl 型结构变为 NaCl 型结构(又称岩盐结构)。在形成混合盐时,混合盐的初晶温度会降低,其固态相变温度也会随之降低,因此可推断图 2 所示的 NaCl-KCl-CsCl 三元混合熔盐在 323.2 $^{\circ}\text{C}$ 时发生的为混合盐两种晶型间的固态相变。由图 4a 的 NaCl-KCl-CsCl

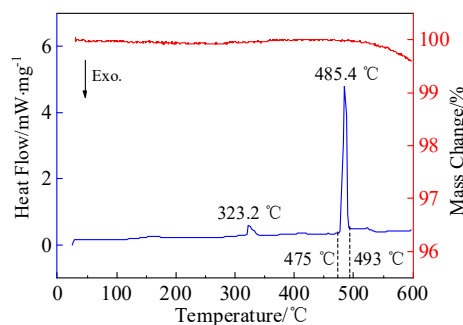


图 2 NaCl-KCl-60%CsCl 熔盐的升温 DSC-TG 曲线

Fig.2 Heat-up DSC-TG curves of NaCl-KCl-60%CsCl molten salts

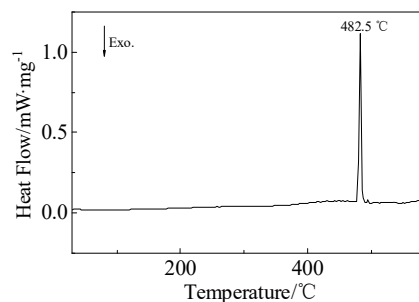


图 3 纯 CsCl 的升温 DSC 曲线

Fig.3 Heat-up DSC curve of pure CsCl

三元混合熔盐热力学计算相图的计算结果可知,NaCl-KCl-CsCl 三元熔盐存在唯一的共晶点,其共晶成分为 14.6%NaCl-14.4%KCl-71%CsCl (质量分数),共晶温度约为 478.5 $^{\circ}\text{C}$ 。进一步计算了 CsCl 含量为 60% 的混合熔盐的相组成随温度的变化曲线(图 4b),结果表明,在 478.6~491.0 $^{\circ}\text{C}$,体系中发生 $L\text{-fcc}\#1+\text{fcc}\#2$ 的共晶反应,因此可推断图 2 中 485.4 $^{\circ}\text{C}$ 时发生的相变为接近共晶成分的混合盐的熔化过程。从该吸热峰较窄的峰宽可推断,熔化发生在较窄的温度区间(475~493 $^{\circ}\text{C}$),再次证明该混合盐的成分接近共晶成分,该结果与 Rudenko 等人^[32]的研究结果一致。在图 4b 中还可看出,在 367.7 $^{\circ}\text{C}$ 处发生了恒温型固态相变(4 相平衡),考虑到计算误差和实验误差等因素,可推断图 2 中 323.2 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰对应体系中的固态相变。

图 5 为不同 CsCl 含量的 NaCl-KCl-CsCl 混合熔盐的升温 DSC 曲线。由图 5 可知,CsCl 含量从 40% 增加至 80%,混合盐固态相变温度与初始熔融温度(共晶温度)基本保持不变,分别保持在 328 与 485 $^{\circ}\text{C}$ 左右。研究表明,熔盐达到共晶温度时生成的液相数量和熔化焓成正相关关系,熔化焓越高,生成液相越多,熔盐成分越接近共晶点成分^[33]。通过计算升温 DSC 曲线可以得到熔盐熔化时的熔化焓,该结果列于表 1。可见,随 CsCl 含量增加,熔化焓先增加后降低,表明 CsCl 含量

为 60% 的混合熔盐更接近共晶点。此外，图 4a 的液相投影图也可以辅证该推断。图 6 为不同 CsCl 含量的 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的降温 DSC 曲线。由图 6 可知，随 CsCl 含量增加，初晶温度先降低再升高，但均远低于 CsCl 的熔点（表 1），再次证明 CsCl 含量为 60% 的混合熔盐更接近共晶点成分。

由于各配方熔盐的初晶温度均低于 580 ℃，且电沉积温度一般要高于熔盐熔点 70~100 ℃^[35]，因此将后续熔盐性质测试温度设定在 600~850 ℃。

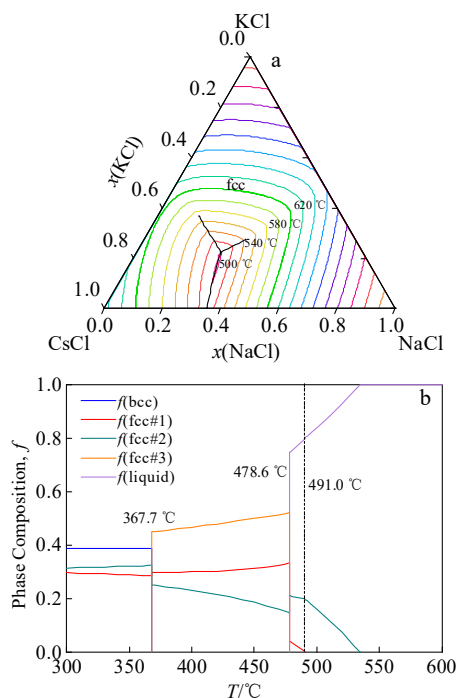


图 4 NaCl-KCl-CsCl 三元相图的液相投影图及 60% CsCl 混合熔盐的相组成随温度的变化曲线

Fig.4 Liquid-phase projection of NaCl-KCl-CsCl ternary phase diagrams (a); variation of phase composition with temperature for 60% CsCl mixed molten salt (b)

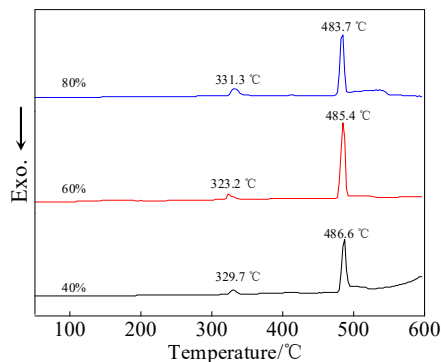


图 5 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的升温 DSC 曲线

Fig.5 Heat-up DSC curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents

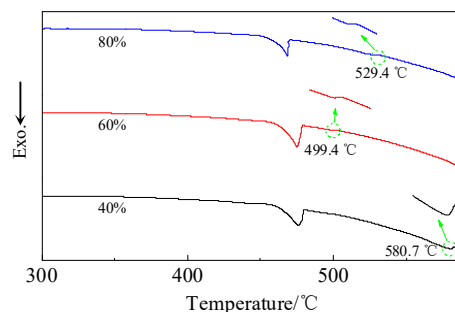


图 6 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的降温 DSC 曲线

Fig.6 Cooling DSC curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents

表 1 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的固相转变温度、共晶温度、初晶温度及熔化焓

Table 1 Solid phase transition temperature, eutectic temperature, initial crystallization temperature and melting enthalpy of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents					
CsCl content, $\omega/\%$	0 ^[34]	40	60	80	100
Solid phase transition temperature/ $^{\circ}\text{C}$	-	329.7	323.2	331.3	485.4
Initial melting temperature/ $^{\circ}\text{C}$	649.0	486.6	485.4	483.7	645
Initial crystallization temperature/ $^{\circ}\text{C}$	-	580.7	499.4	529.4	645
Enthalpy of melting/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	274	74.34	180.5	107.6	-

2.1.2 密度

图 7 为不同 CsCl 含量的 NaCl-KCl-CsCl 混合熔盐密度随温度的变化曲线，由图可知，在 600~810 ℃ 时，熔盐密度在 1.9~2.7 g·cm⁻³。CsCl 含量越高，熔盐密度越高，相同配方的熔盐，其密度随温度升高而线性降低。密度随温度的变化关系可采用下式进行线性拟合：

$$\rho = a + bT \quad (1)$$

其中， ρ 为熔盐密度 (g·cm⁻³)， T 为温度 (℃)， a 和 b 为常量，其具体数值如表 2 所示，拟合程度用相关系数 R^2 表示， R^2 越接近 1，拟合程度越好。

室温下 NaCl、KCl、CsCl 的密度分别为 2.16、1.98 和 3.988 g·cm⁻³，CsCl 的密度最大，因此随 CsCl 含量增加熔盐密度增大。随温度升高，熔盐中离子热振动幅度加大，离子间距增大，导致熔盐体积增加，密度减小。

2.1.3 电导率

图 8 为不同 CsCl 含量下 NaCl-KCl-CsCl 熔盐电导率随温度的变化曲线，由图可知，在 600~850 ℃ 时，熔盐电导率(γ) 在 1.001~1.806 S·cm⁻¹。CsCl 含量越高，熔盐电导率越低。相同配方熔盐的电导率随温度升高而增加。

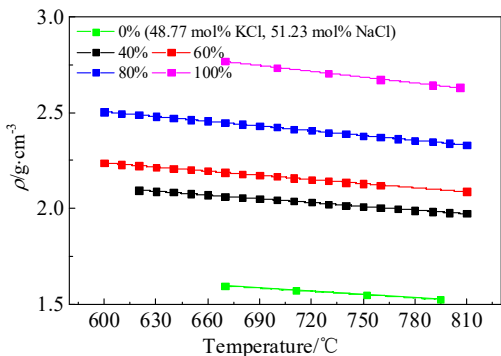


图 7 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐密度-温度关系曲线
Fig.7 Density vs temperature curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents^[36]

表 2 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的密度-温度关系曲线的线性回归参数

Table 2 Linear regression parameters of density-temperature relationship curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents

CsCl content, ω/%	0 ^[36]	40	60	80	100
$a/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.976	2.501	2.669	3.000	3.445
$b/\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$	-5.670	-6.538	-7.190	-8.260	-10.10
R^2	0.999	0.999	0.999	0.999	0.998

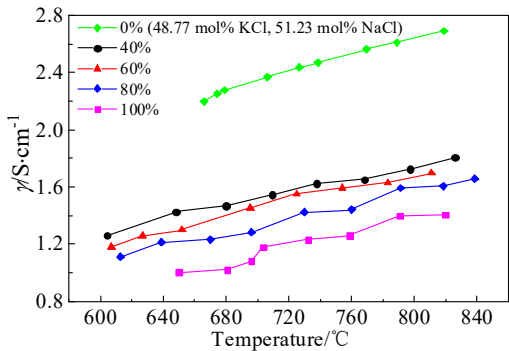


图 8 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐电导率-温度关系曲线

Fig.8 Conductivity vs temperature curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents^[36]

与 Na⁺与 K⁺相比, 具有相同带电量的 Cs⁺原子质量更大, 体积也更大, 导致其离子迁移率更低, 因此随 CsCl 含量增加, 熔盐电导率降低。随熔盐温度升高, 离子能量增大, 使其更易克服离子间吸引力, 从而增强离子的迁移能力, 同时, 熔盐黏度随熔盐温度升高

而下降, 减小了离子运动受到的阻力, 因此熔盐电导率随温度升高而增大^[37]。一般来说, 熔盐电导率与温度间满足 Arrhenius 关系:

$$\gamma = A \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) \tag{2}$$

其中, γ 为熔盐电导率 (S/cm), T 为温度 (K), A 为指前因子 (S/cm), E_k 是电导活化能 (kJ/mol), R 为理想气体常数 (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)。 A 、 E_k 和 R 都为温度无关常量。对式(2)两边取对数得:

$$\ln \gamma = \ln A - \frac{E_k}{RT} \tag{3}$$

根据式(3)对 $\ln \gamma$ 与 T^{-1} 做线性拟合, 其结果如图 9 所示。可以看出, $\ln \gamma$ 与 T^{-1} 线性关系较好, 证明测定的熔盐电导率满足 Arrhenius 关系, 由此计算出的 E_k 和 A 列于表 3, 熔盐的电导活化能为 12.16~18.62 kJ·mol⁻¹, 且随 CsCl 含量增加而增加。

2.1.4 表面张力

图 10 为不同 CsCl 含量的 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的表面张力随温度的变化曲线。由图 10 可知, 在 630~

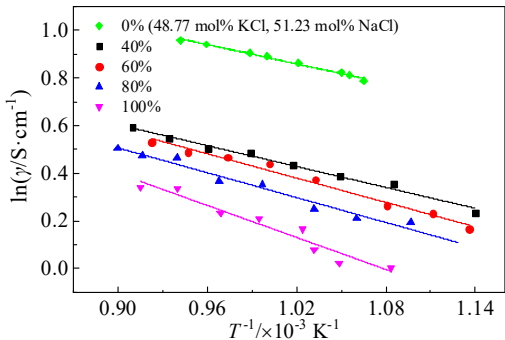


图 9 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的 $\ln \gamma$ 与 T^{-1} 的线性拟合曲线

Fig.9 Linear fitting curves of $\ln \gamma$ vs T^{-1} of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents^[36]

表 3 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的指前因子 A 和电导活化能 E_k

Table 3 Preexponential factor A and conductivity activation energy E_k of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents

CsCl content, ω/%	0 ^[36]	40	60	80	100
$A/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	9.375	6.814	8.289	7.941	11.18
$E_k/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	11.24	12.16	14.15	14.46	18.62
R^2	0.991	0.983	0.980	0.963	0.937

810 ℃时，熔盐表面张力在 78.51~103.85 mN·m⁻¹，熔盐表面张力随温度升高而降低^[38]，表面张力随温度的变化关系可采用如下公式进行线性拟合：

$$\sigma=a+bT$$

(4)

其中， σ 为熔盐表面张力， T 为温度（℃）， a 和 b 为常量，其具体数值如表 4 所示。随着熔盐温度升高，离子能量增大，振动程度加剧，导致离子间距增大，离子间引力减弱，从而使熔盐表面张力下降。

混合熔盐中 CsCl 含量越高，熔盐表面张力越低，其原因可能和熔盐中各离子的离子势有关。离子势 Φ 是离子表面电荷密度的量度，离子势越大，吸引力越强，可按式（5）计算：

$$\Phi=\frac{Z}{r}$$

(5)

式中， Φ 为离子势， Z 为离子电荷数， r 为离子半径（pm）。熔盐中各离子的离子势 Φ 越大，熔盐表面张力也越大。NaCl-KCl-CsCl 熔盐中阴离子只有 Cl⁻，表面张力主要由阳离子决定^[40-41]。存在的阳离子为离子

价数相同的 Na⁺、K⁺ 和 Cs⁺，由于 Cs⁺ 的离子半径最大，其离子势最小，因此，CsCl 的添加可降低熔盐内部离子对表层离子的静电吸引，导致熔盐表面张力的降低。

综上，随 CsCl 含量的增加，NaCl-KCl-CsCl 熔盐的初晶温度先降低后升高，在 CsCl 含量为 60% 时达到最低（499.4 ℃），接近其共晶温度（约 485 ℃）；随 CsCl 含量的增加，熔盐密度增大，电导率和表面张力减小；相同 CsCl 含量时，熔盐密度和表面张力随温度升高而线性降低，熔盐电导率单调升高。

2.2 支持电解质熔盐配方优选

在支持电解质物理性质研究的基础上，为进一步优选支持电解质熔盐的配方，在不同 CsCl 含量的 NaCl-KCl-CsCl 熔盐体系中开展了相同沉积工艺的 Nb 涂层电沉积试验，电沉积时熔盐温度为 700 ℃。图 11a~11d 为阴极电流密度为 30 mA/cm² 时于不同 CsCl 含量混合熔盐中电沉积得到的 Nb 涂层表面 SEM 照片。CsCl 含量为 40% 时，Nb 涂层表面分布有结瘤，涂层表面由三棱锥状颗粒组成；CsCl 含量高于 40% 时，涂层表面结瘤消失，涂层变得光滑致密；CsCl 含量为 60% 时，涂层表面颗粒呈六角星状；CsCl 含量继续增加，涂层表面颗粒尺寸进一步变大，颗粒形态转变为不规则多面体。由 Nb 涂层断面 SEM 照片（图 11e~11h）可知，涂层均由靠近基体的细小等轴晶形核层和柱状晶连续生长层组成。由于结瘤的生成，CsCl 含量为 40% 时所得连续 Nb 涂层的厚度偏低（14.6 μm），其余 CsCl 含量时，所得涂层厚度相近（约 25.5 μm）。因此，CsCl 含量高于 60% 时，电沉积制备的 Nb 涂层光滑连续致密。

图 12a~12d 为在更高阴极电流密度下（50 mA/cm²）于不同 CsCl 含量的混合熔盐中电沉积获得的 Nb 涂层表面 SEM 照片。CsCl 含量为 40% 的熔盐体系中制备的 Nb 涂层的表面结瘤相比阴极电流密度为 30 mA/cm² 时显著增多；随 CsCl 含量增加，涂层表面结瘤减少，但当 CsCl 含量为 100% 时，Nb 涂层表面开始出现花朵状附着物，表明 CsCl 含量对涂层表面质量有显著影响，过高或过低都不利于涂层粗糙度的降低。CsCl 含量对涂层颗粒形状的影响同阴极电流密度为 30 mA/cm² 时一致，随 CsCl 含量增加，涂层表面颗粒逐渐由规则多面体状向不规则多面体状转变。从 Nb 涂层断面 SEM 照片（图 12e~12h）可看出，随 CsCl 含量增加，Nb 涂层晶粒构型未发生改变，均呈典型柱状晶结构。对比不同 CsCl 含量熔盐中获得的 Nb 涂层的厚度，同样发现由于结瘤的生成，CsCl 含量为 40% 和 100% 时所得 Nb 涂层厚度偏低，分别约为 16.4 和 16.0 μm。

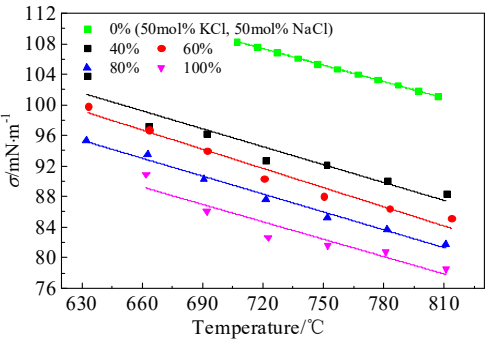


图 10 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐表面张力-温度关系曲线

Fig.10 Surface tension vs temperature curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents

表 4 不同 CsCl 含量 NaCl-KCl-CsCl 熔盐的表面张力-温度关系曲线的线性回归参数

Table 4 Linear regression parameters of surface tension-temperature relationship curves of NaCl-KCl-CsCl molten salts with different CsCl contents

CsCl content, ω/%	0 ^[39]	40	60	80	100
$a/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	159.1	150.8	151.9	144.5	139.4
$b/\times 10^{-2}\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{℃}^{-1}$	7.191	-7.817	-8.374	-7.807	-7.593
R^2	0.999	0.904	0.965	0.988	0.889

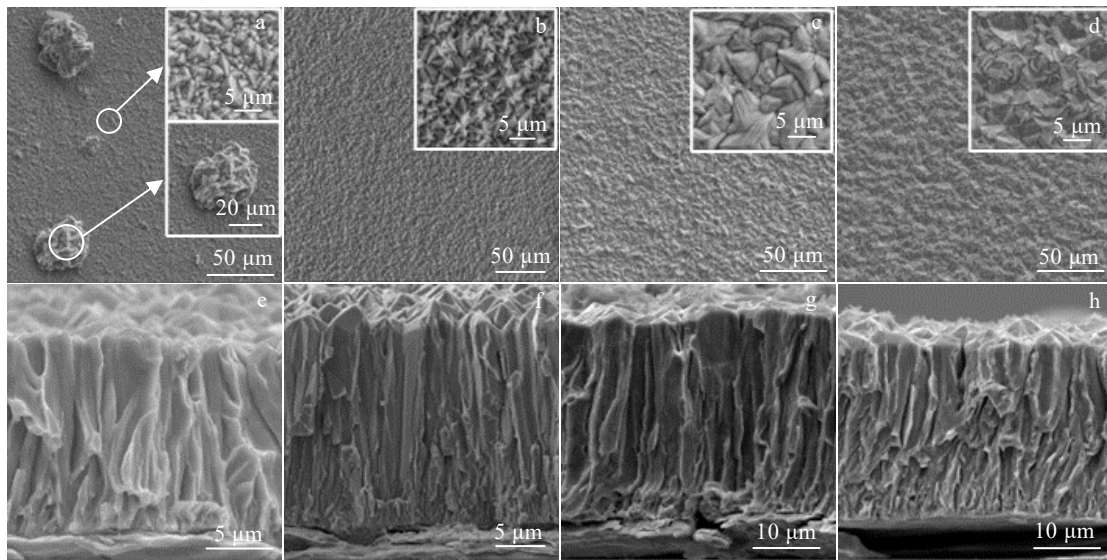


图 11 CsCl 含量分别为 40%、60%、80%和 100%的混合熔盐中电沉积获得的 Nb 涂层表面及断面 SEM 照片（阴极电流密度 30 mA/cm^2 ，沉积时间 60 min）

Fig.11 Surface (a-d) and fracture (e-h) SEM images of Nb coatings obtained by electrodeposition in mixed molten salts with different CsCl contents: (a, e) 40%, (b, f) 60%, (c, g) 80%, and (d, h) 100% (cathodic current density of 30 mA/cm^2 , deposition time of 60 min)

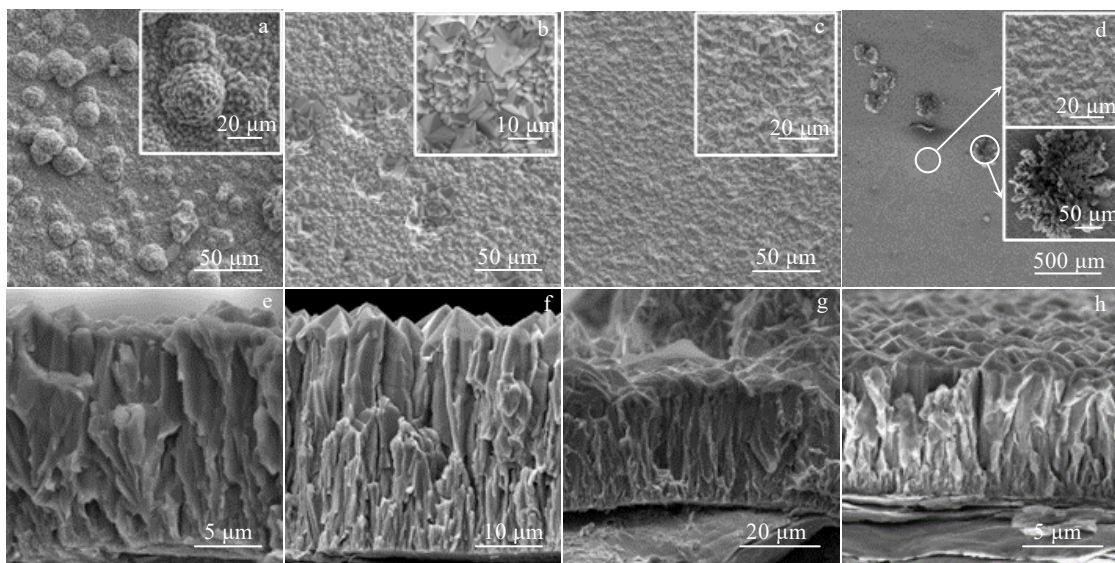


图 12 CsCl 含量分别为 40%、60%、80%和 100%的混合熔盐中电沉积获得的 Nb 涂层表面及断面 SEM 照片（阴极电流密度 50 mA/cm^2 ，沉积时间 36 min）

Fig.12 Surface (a-d) and fracture (e-h) SEM images of Nb coatings obtained by electrodeposition in mixed molten salts with different CsCl contents: (a, e) 40%, (b, f) 60%, (c, g) 80%, and (d, h) 100% (cathodic current density of 50 mA/cm^2 , deposition time of 36 min)

综上所述，随 CsCl 含量增加，熔盐的初晶温度先降低后升高，电导率持续降低。一般来说，熔盐初晶温度越低、电导率越高，在相同工艺温度下越有利于熔盐中 Nb 离子的传质，有助于避免电沉积时可能发生的浓差极化现象，获得表面质量更优异的 Nb 涂层。

为获得较好的传质效果，CsCl 含量不易过低或过高，一方面其含量过低或过高均不利于获得更低的初晶温度，另一方面，其含量过高将导致体系电导率持续降低，为此，CsCl 含量为 60%左右时，体系可获得较优的传质效果，有助于避免电沉积时可能发生的浓差极

化现象, 获得表面质量更优异的 Nb 涂层。

为此, 优选初晶温度最低、电导率居中的 CsCl 含量为 60% 的混合熔盐作为优选熔盐配方, 继续开展其电化学分析。

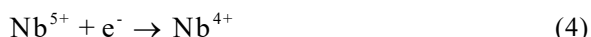
2.3 电化学分析

2.3.1 支持电解质的电化学分析

首先对 CsCl 含量为 60% 的 NaCl-KCl-CsCl 支持电解质开展电化学分析, 寻找支持电解质离子不发生氧化还原反应的“电化学窗口”。图 13 为 Pt 电极在 NaCl-KCl-CsCl 熔盐中的循环伏安曲线, 扫描速率 (ν) 为 $0.50 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由图可知, 在 $-1.80 \sim +1.00 \text{ V}$ (vs. 玻璃碳) 的电位范围内, 存在两对氧化/还原峰 A_1/A_2 ($+0.99 \text{ V}/+0.92 \text{ V}$) 和 B_1/B_2 ($-1.62 \text{ V}/-1.79 \text{ V}$)。由熔盐中各离子的电化学反应顺序可知, A_1/A_2 与 B_1/B_2 分别对应于 Cl^- 和 Na^+ 的氧化还原反应。 Na^+ 还原电流峰的起始电位在 -1.40 V 左右, Cl^- 氧化电流峰的起始电位在 $+0.80 \text{ V}$ 左右, 因此支持电解质在 $-1.40 \sim +0.80 \text{ V}$ 电位区间内是稳定的, 其电化学窗口达 2.20 V 。

2.3.2 混合熔盐的电化学分析

图 14 为 Pt 电极在 CsCl 含量为 60% 的 NaCl-KCl-CsCl- K_2NbF_7 混合熔盐中的循环伏安曲线, 扫描电位范围为 $-1.35 \sim +0.2 \text{ V}$ (vs. 玻璃碳), 扫描速率 (ν) 为 $0.1 \sim 0.9 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 由图可知, 扫描电位范围内存在两对氧化/还原峰 A_1/A_2 和 B_1/B_2 。考虑到支持电解质在 $-1.40 \sim +0.80 \text{ V}$ 电位区间内无氧化还原反应, 因此氧化/还原峰 A_1/A_2 和 B_1/B_2 均对应 Nb 离子的氧化还原。研究表明, 当采用 K_2NbF_7 作活性盐时, 电沉积过程中 Nb^{5+} 的还原过程一般为^[42]:



因此, 可推断 A_1/A_2 峰对应 Nb^{5+} 和 Nb^{4+} 间的氧化还原反应; B_1/B_2 峰则对应 Nb^{4+} 离子和单质 Nb 间的氧化还原反应。

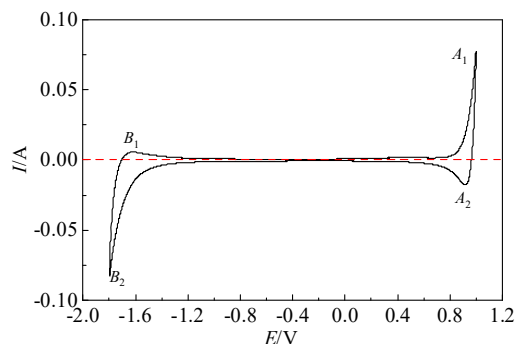


图 13 Pt 电极在 NaCl-KCl-CsCl 熔盐中的循环伏安曲线

Fig.13 Cyclic voltammetry curve of Pt electrode in NaCl-KCl-CsCl molten salt

随扫描速率增大, Nb^{5+} 还原峰 (A_2) 和 Nb^{4+} 氧化峰 (A_1) 的峰电流增大, 但峰电位偏移不大; 而 Nb^{4+} 还原峰 (B_2) 和 Nb 氧化峰 (B_1) 的峰电流增大, 同时氧化、还原峰电位分别向正、负向偏移。根据电化学理论^[43-45], 电化学反应的可逆性可通过不同扫描速率下氧化还原峰的峰位变化来判断, 氧化还原峰峰位变化越大, 可逆性越差。由此可知, Nb^{5+} 离子的还原反应为准可逆过程, 而 Nb^{4+} 离子的还原反应为不可逆过程, 与文献报道结果一致^[46-48]。

为验证氧杂质对该熔盐体系中电沉积 Nb 的影响, 在包含氧杂质的熔盐体系中 (熔盐的制备方法见实验部分) 开展循环伏安测试, 其结果如图 15 所示。与图 14 相比, 氧化还原峰 A_1/A_2 和 B_1/B_2 的峰电位变化不大, 其对应 Nb 离子的氧化还原。曲线中出现了一对新的氧化还原峰 C_1/C_2 , 还原峰 C_2 的峰值电位在扫描范围之外, 因此 C_2 峰形不明显。相关研究表明, NbF_7^{2-} 络合离子对氧十分敏感, 一定含量的杂质氧将导致熔盐中 NbF_7^{2-} 转变为 NbOF_6^{3-} ^[49]。因此, 新出现的氧化还原峰 C_1/C_2 对应 NbOF_6^{3-} 的氧化还原, C_1/C_2 峰的峰电流随扫描速度的增大而增大, 同时峰电位产生偏移, 说明其可逆性较差。研究表明, 在 NaCl-KCl-NaF- K_2NbF_7 熔盐中, NbOF_6^{3-} 的还原电位正于 NbF_7^{2-} , 因此电沉积时会在 Nb 涂层中形成 NbO 夹杂^[30,50]。进一步观察发现, 还原峰 C_2 的电位负于还原峰 A_2 与 B_2 , 说明采用 CsCl 替代 NaF 能够使 NbOF_6^{3-} 的还原电位负移。因此, 通过合理控制沉积电位, 可避免 NbOF_6^{3-} 参与到 Nb 涂层的电沉积过程, 避免 Nb 涂层中氧杂质的引入。

为验证上述推论, 分别采用 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (低电位) 和 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ (高电位) 的阴极电流密度电沉积制备 Nb 涂层, 考虑到氧含量对 Nb 涂层硬度影响显著^[27],

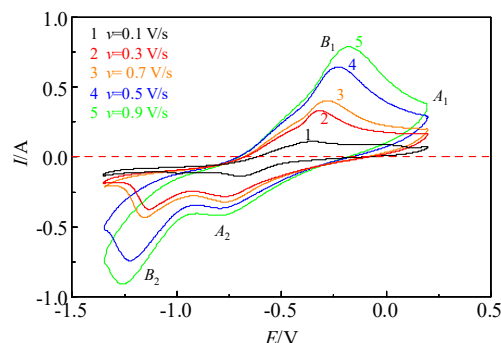


图 14 Pt 电极在 NaCl-KCl-CsCl- K_2NbF_7 熔盐中不同扫描速率下循环伏安曲线

Fig.14 Cyclic voltammetry curves of Pt electrode in NaCl-KCl-CsCl- K_2NbF_7 molten salt at different scanning rates

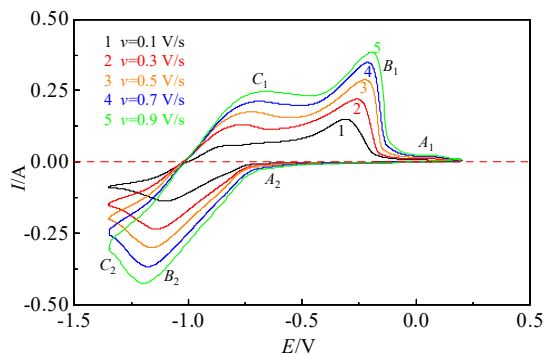


图 15 Pt 电极在包含氧杂质的 NaCl-KCl-CsCl-K₂NbF₇ 熔盐中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.15 Cyclic voltammetry curves of Pt electrode in NaCl-KCl-CsCl-K₂NbF₇ molten salt containing oxygen impurities at different scanning rates

通过测试 2 种涂层的显微硬度侧面反映 Nb 涂层中的含氧情况。2 种工艺制备的 Nb 涂层表面 SEM 形貌如图 16 所示。测试其硬度发现, 电流密度为 10 mA/cm² 时, 涂层硬度为(266±4) kg/mm², 电流密度增大至 100 mA/cm² 时, 涂层硬度骤增为(842±37) kg/mm², 由此可知, 高电位条件下沉积时, Nb 涂层中仍会出现氧化铌夹杂。由此可知, CsCl 的加入虽然可使 NbOF₆³⁻ 的还原电位负移, 但当沉积电位持续变负时, 含氧杂质仍会在 Nb 涂层中产生。为此, 可通过适量添加 CsCl、降低气氛中氧含量及保持低沉积电位(或低电流密度)等方式的综合运用获得高纯无氧 Nb 涂层。

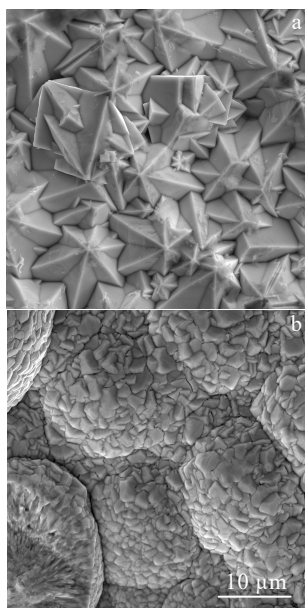


图 16 不同电流密度下制备得到的 Nb 涂层表面 SEM 照片

Fig.16 SEM images of Nb coatings prepared at different current densities: (a) 10 mA/cm² and (b) 100 mA/cm²

3 结 论

1) NaCl-KCl-CsCl 支持电解质熔盐中 CsCl 含量增加时, 熔盐的初晶温度先降低后升高, 在 CsCl 含量为 60% 时达到最低(499.4 °C), 接近其共晶温度(约 485 °C); 随 CsCl 含量的增加, 熔盐密度增大, 电导率和表面张力减小; 相同 CsCl 含量时, 熔盐密度和表面张力随温度升高而线性降低, 熔盐电导率单调升高且与温度间满足 Arrhenius 关系。

2) CsCl 通过改变熔盐的初晶温度和电导率影响熔盐中离子的传质速度, 进而影响到电沉积 Nb 涂层的表面质量。NaCl-KCl-CsCl-K₂NbF₇ 熔盐中 CsCl 含量约为 60% 时制备的 Nb 涂层光滑致密无结瘤。

3) NaCl-KCl-CsCl-K₂NbF₇ 熔盐中电沉积 Nb 涂层时, Nb 离子的还原分两步进行, Nb⁵⁺ 先还原为 Nb⁴⁺, 再一步还原为单质 Nb。CsCl 的添加可使熔盐中含氧络合离子 NbOF₆³⁻ 的还原电位负于 NbF₇²⁻, 在合理控制沉积电位的情况下, 可避免 Nb 涂层中氧杂质的引入, 有助于获得不含氧杂质的 Nb 涂层。

致 谢: 感谢在熔盐物理性质测定上提供帮助的攀钢集团研究院有限公司钒钛资源综合利用国家重点实验室的朱福兴老师; 感谢湖南省创新型强省建设专项资金的资助。

参考文献 References

- [1] Cao Zhao(曹 招), Tan Dunqiang(谭敦强), Tang Ye(唐 晔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1705
- [2] Olivares-Navarrete R, Olaya J J, Ramirez C *et al. Coatings*[J], 2011, 1(1): 72
- [3] Wei Mingyan(魏铭言), Lei Penghui(雷鹏辉), Zhang Pin(张平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(8): 2985
- [4] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M. *JOM*[J], 1996, 48(1): 33
- [5] Xue Sa(薛 飒), Wang Qingxiang(王庆相), Liang Shujin(梁书锦) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1943
- [6] Huang Hong(黄 虹), Huang Jinchang(黄金昌). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 1999(3): 61
- [7] Shi K, Zhang Y, Zhang J *et al. Coatings*[J], 2019, 9(9): 546
- [8] Kuznetsov S A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(13): D694
- [9] Cui Chunyan(崔春艳), Wang Qiuliang(王秋良), Hu

- Xinning(胡新宁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 56
- [10] Tuffias R H, Brockmeyer J W, Fortini A J *et al. 35th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit*[C]. Los Angeles: AIAA, 1999: 2752
- [11] Hála M, Čapek J, Zabeida O *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 206(19): 4186
- [12] Cui Jiangtao(崔江涛), Tian Xiubo(田修波), Hu Xindong(胡新东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 143
- [13] Latimer M L, Xiao Z L, Hua J *et al. Physical Review B*[J], 2013, 87(2): 020 507
- [14] Hsieh J H, Lee R, Erck R A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1991, 49(3): 83
- [15] Zeng Fei(曾飞), Zhao Bin(赵斌), Pan Feng(潘峰). *Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2001(3): 277
- [16] Brandolt C S, Noronha L C, Hidalgo G E N *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 322: 10
- [17] Brandolt C S, Souza J G, Kunst S R *et al. Materials Research*[J], 2014, 17(4): 866
- [18] Russo R, Catani L, Cianchi A *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2009, 19(3): 1394
- [19] Russo R, Catani L, Cianchi A *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2005, 18(7): L41
- [20] Russo R, Cianchi A, Akhmadeev Y H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 3987
- [21] Zheng Mingmin(郑明珉), Tan Chengwen(谭成文), Yu Xiaodong(于晓东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 187
- [22] Zhang Mao(张茂), Hu Changyi(胡昌义), Cai Hongzhong(蔡宏中) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(8): 2830
- [23] Wei Y, Zhang D W, Wang J *et al. Modern Physics Letters B*[J], 2018, 32(22): 1850257
- [24] Liu Q M, Zhang L T, Cheng L F *et al. Applied Surface Science*[J], 2009, 255(20): 8611
- [25] Popova A V, Kremenetsky V G, Kuznetsov S A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(9): H447
- [26] Marenkova E A, Kuznetsov S A. *ECS Transactions*[J], 2013, 50(11): 263
- [27] Dubrovskiy A, Okunev M, Makarova O *et al. Coatings*[J], 2018, 8(6): 213
- [28] Mellors G W, Senderoff S. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1965, 112(3): 266
- [29] Kuznetsov S A. *Pure and Applied Chemistry*[J], 2009, 81(8): 1423
- [30] Kuznetsov S A, Marenkova E A, Kalinnikov V T. *Doklady Chemistry*[J], 2015, 463(1): 169
- [31] Zhong J Y, Ding J, Lu J F *et al. Energies*[J], 2022, 15(7): 2516
- [32] Rudenko A, Isakov A, Apisarov A *et al. Journal of Chemical & Engineering Data*[J], 2019, 64(2): 567
- [33] Zhang Shengquan(张胜全), Wang Zhun(王准), Gao Yongtao(高永涛) *et al. Chinese Rare Earths*(稀土)[J], 2018, 39(2): 66
- [34] Anonymous. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2022, 346: 118147
- [35] Huang Y L, Bai S X, Zhang H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 50: 204
- [36] Van Artsdalen E R, Yaffe I S. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1955, 59(2): 118
- [37] He X F, Li Y G, Li Z H. *Hydrometallurgy China*[J], 2010, 29(1): 12
- [38] Baumli P, Kaptay G. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 495(2): 192
- [39] Janz G J, Tomkins R P T, Allen C B *et al. Journal of Physical and Chemical Reference Data*[J], 1975, 4(4): 871
- [40] Li Y G, Zhai Y C, Tang G Z. *Nonferrous Metals*[J], 2004, 5: 35
- [41] Guo Qi(郭琦), Li Fangyi(李方义), Ge Shunxin(葛顺鑫) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014(13): 13036
- [42] Lantelme F, Berghoute Y, Von Barner J H *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 1995, 142(12): 4097
- [43] Marshall B Alpert, James A Hamilton, Frank J Schultz *et al. J Electrochem Soc*[J], 1955, 59: 494
- [44] Ramamurthy A C, Rangarajan S K. *Electrochimica Acta*[J], 1981, 26: 111
- [45] Hubbard A T, Anson F C. *Analytical Chemistry*[J], 1964, 36: 723
- [46] Popova A V, Kuznetsov S A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2015, 163(2): H53
- [47] Lantelme F, Barhoun A, Chevalet J. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1993, 140(2): 324
- [48] Wang X, Duan S, Christensen E *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 1999, 6(2): 83
- [49] Gillesberg B, Bjerrum N J, Von Barner J H *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 1997, 144(10): 3435
- [50] Chamelot P, Lafage B, Taxil P. *Electrochimica Acta*[J], 1998, 43(5-6): 607

Effect of CsCl on the Physical Properties of NaCl-KCl-CsCl Molten Salts and Electrodeposition Behavior of Niobium Coatings

Zhu Li'an, Yuan Weichao, Hu Shuangpeng, Wang Zhen, Ye Yicong, Bai Shuxin

(College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Niobium (Nb) is widely used in aerospace, nuclear energy and superconducting fields, due to its excellent comprehensive physical and chemical properties. In the preparation methods of the Nb coating, the molten salt electrodeposition technology is expected to realize large-scale industrialized production and application because of its fast deposition rate, high cathode current efficiency and suitability for complex shape components. Since the current widely used fluoride-supported electrolyte system is highly toxic and environmentally unfavorable, there is an urgent need to develop a more environmentally friendly all chloride supporting electrolyte system. To achieve the regulation of the molten salt's physical properties of the supporting electrolyte and the stabilization of the complexing ions, this study added CsCl to the NaCl-KCl system to prepare an all chloride supporting electrolyte system and investigated the effect of CsCl on the molten salt's physical properties of the supporting electrolyte and the electrodeposition behavior of the Nb coating. The results show that the eutectic temperature of the NaCl-KCl-CsCl ternary mixed molten salt is about 485 °C. With the increase in CsCl content, the initial crystallization temperature of molten salt decreases at first and then increases, the density increases, and the conductivity and surface tension decrease. CsCl affects the mass transfer rate of ions in molten salt by changing the initial crystal temperature and conductivity of molten salt, and then influence the surface quality of electrodeposited Nb coating, and its preferred content is about 60wt%. The addition of CsCl can make the reduction potential of the oxygen-containing complex ion NbOF_6^{3-} in the molten salt negative to that of NbF_7^{2-} , which is helpful to obtain Nb coatings without oxygen impurities.

Key words: niobium coating; molten salt electrodeposition; CsCl; physical property; electrochemical behavior

Corresponding author: Zhu Li'an, Ph. D., Associate Professor, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-87007210, E-mail: mr_zla@163.com