

文章编号: 1004 - 0609(2006) 06 - 1070 - 06

LiF-NaF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ 熔体中 电沉积 TiB₂ 的阴极过程^①

李 军¹, 李 冰²

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201600; 2. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘 要: 采用循环伏安法研究了 700 ℃时 46.5LiF-11.5NaF-42KF (摩尔分数, %) 熔盐中 Ti(IV) ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.2 \text{ mol/L}$) 和 B(III) ($c(\text{KBF}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$) 在铂电极上的电化学还原机理, 计算了各还原步骤传递的电子数。研究了 LiF-NaF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.3 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBF}_4) = 0.3, 0.6, 0.9 \text{ mol/L}$) 熔盐中电化学合成 TiB₂ 的阴极过程机理。结果表明: Ti(IV) 的电化学还原为三步电荷传递反应, 且阴极过程近似可逆; B(III) 在铂电极上的电化学反应机理为简单的三电子一步反应, 阴极过程近似可逆; Ti(IV) 和 B(III) 可在同一电位下发生共沉积并反应生成 TiB₂。

关键词: 二硼化钛; 电化学还原; 熔盐

中图分类号: TQ 134.11

文献标识码: A

Cathode process of titanium diboride electrodeposition in LiF-NaF-KF-K₂TiF₆-KBF₄ molten salt

LI Jun¹, LI Bing²

(1. School of Materials Engineering,

Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China;

2. School of Resource and Environment Engineering,

East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The mechanism of the electrochemical reduction of Ti(IV) ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.2 \text{ mol/L}$) and B(III) ($c(\text{KBF}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$) on the platinum electrode in 46.5LiF-11.5NaF-42KF (mole fraction, %) molten salt at 700 ℃ were investigated by means of the cyclic voltammetry technique. The cathode process of titanium diboride (TiB₂) formation was also studied on the platinum electrode in the 46.5LiF-11.5NaF-42KF-K₂TiF₆-KBF₄ ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.3 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBF}_4) = 0.3, 0.6, 0.9 \text{ mol/L}$) molten salt at 700 ℃. It is found that the electrochemical reduction of Ti(IV) proceeds in three-step charge transfer, the cathodic process is quasi-reversible. The electrochemical reduction of B(III) occurs in one-step charge transfer, the cathodic process is quasi-reversible. The electrolytic codeposition of Ti(IV) and B(III) with the formation of TiB₂ can be achieved.

Key words: titanium diboride; electrochemical reduction; molten salt

在铝电解工业中, 碳作为阴极内衬材料存在着一些难以克服的缺点: 如不能被铝液所浸润, 容易被电解质和铝液渗透而破损等。为了取代碳阴极内衬, 人们不断努力寻找新型材料, 大量的研究表明

TiB₂ 是最理想的铝电解阴极内衬材料^[1], 这是因为 TiB₂ 不仅能被铝液良好浸润, 而且能够有效抵抗熔融电解质和铝液的侵蚀。一些材料科学工作者已采用熔盐电沉积的方法在不同基体上制备了相对

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50204006)

收稿日期: 2005 - 10 - 27; 修订日期: 2006 - 03 - 13

通讯作者: 李 军, 博士; 电话: 021 - 67791203; E-mail: jacob_lijun@sina.com

纯净、表面平整、厚度均匀的 TiB_2 镀层^[2~8]。这种方法将 TiB_2 的合成和涂层的制备两个步骤结合在一起, 简化了工艺并比较经济, 有望解决传统碳阴极所面临的不足。目前国内和国外关于电化学合成 TiB_2 惰性阴极工艺的研究比较多, 而阴极过程机理的研究比较少并且结果还不尽相同^[9~12]。在所选体系中研究钛离子和硼离子的电化学反应机理及 TiB_2 的合成机理具有重要的意义。这将关系到实验参数的选择, 从而影响电镀层的质量。本文作者采用循环伏安法研究了 700 °C 时 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF 体系中铂电极上 Ti(IV) 和 B(III) 的电化学反应机理以及 TiB_2 的阴极电化学合成机理, 并且分析了 Ti(IV) 和 B(III) 如何在同一电位下共沉积并反应生成 TiB_2 , 以便为氟化物熔体中电化学合成金属陶瓷硼化物提供一些理论依据。

1 实验

支持电解质为三元共晶 Flinak 体系 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF(摩尔分数, %), 熔点 454 °C, 密度 1. 96 g/cm³, LiF、NaF 和 KF 均为分析纯试剂。电活性物质为 K_2TiF_6 和 KBF_4 , 均为市售分析纯试剂。为了避免由 H^+ 、 OH^- 、 O^{2-} 和其它金属杂质离子引起的副反应的干扰, 溶剂盐 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF 预先经过严格的净化, 使其脱水并除去微量杂质。具体过程为: 将熔盐盛在高纯石墨坩埚内(内径 70 mm, 外径 94 mm, 内高 60 mm, 外高 80 mm, 纯度 $\geq 96\%$), 并放入不锈钢反应器中。首先进行真空脱水, 从室温升温至 200 °C(升温之前真空度应小于 5 Pa), 此温度下真空脱水 2 h。然后停止抽真空, 通入高纯氩气并继续升温至 700 °C。在此温度下稳定半小时。当盐熔化均匀后将材料为光谱纯石墨的阴阳极放入熔盐进行预电解, 尽量除去熔盐中微量杂质。预电解时, 阴阳极间的电压控制在 2 V。不同预电解时间下除杂后熔盐纯度通过循环伏安法来测定, 在此基础上, 选取适宜的预电解时间。

研究电极和参比电极均用纯度为 99. 5% 直径为 0. 5 mm 的铂丝。辅助电极为光谱纯石墨棒。为了消除参比电极和研究电极间熔盐欧姆电势的影响, 两极应尽量靠近。

电化学测量在上海辰华仪器有限公司生产的 CHI1100 型电化学测试仪上进行。

2 熔盐的背底

图 1 所示为 700 °C 时不同预电解时间下(0, 2, 5, 6 h) 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF 体系中得到的循环伏安曲线。工作电极铂的有效面积为 0. 314 cm²。

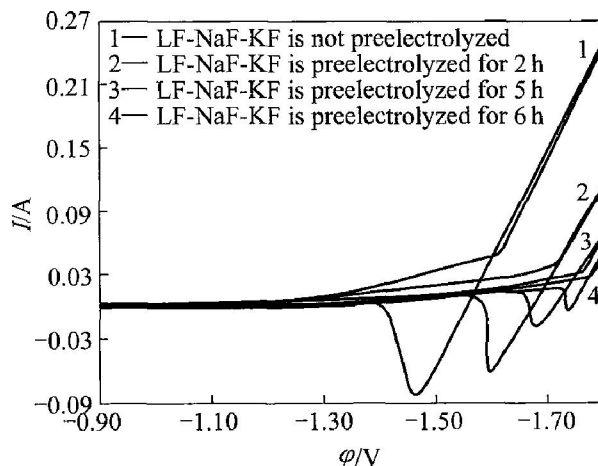


图 1 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF 体系中铂电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Voltametric curves recorded on platinum electrode in system 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF at 700 °C ($v = 0. 1 \text{ V/s}$, $A = 0. 314 \text{ cm}^2$)

在预电解最初 2 h, 窗口电位和残余电流变化较大, 熔盐中杂质去除效果很明显。但随着预电解时间的进一步延长, 窗口电位和残余电流变化逐渐减小, 表明除杂速率减慢。尤其是预电解时间为 5 h 和 6 h 时, 窗口电位和残余电流变化已不很明显, 表明此时熔盐中杂质离子已经很少。预电解时间达到 6 h 时, 窗口电位为 1. 779 0 V, 残余电流为 28. 05 mA。当电位高于该窗口电位时, 电流急剧上升, 表明碱金属离子开始在阴极析出。为了避免碱金属离子的析出干扰实验研究的准确性, 将预电解时间控制在 6 h, 并且实际窗口电位控制在 1. 5 V。此时, 残余电流大约为 15 mA, 几乎没有其它杂质离子或碱金属在铂电极上发生电化学反应。

3 Ti(IV) 的电化学还原特征

实验表明, 对于被研究体系 46. 5LiF-11. 5NaF-42KF- K_2TiF_6 ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0. 2 \text{ mol/L}$), Ti(IV) 在铂电极上反应的循环伏安图的基本特征都相同, 不同扫描速度下典型的循环伏安曲线见图 2。

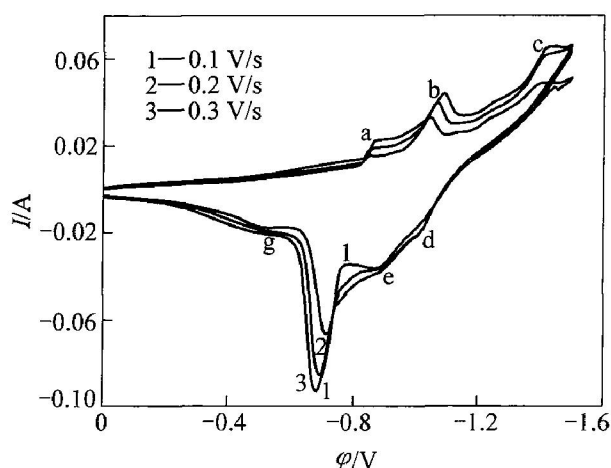


图 2 46.5LiF-11.5NaF-42KF-K₂TiF₆ 体系中铂电极上得到的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms recorded on platinum electrode in 46.5LiF-11.5NaF-42KF-K₂TiF₆ system at 700 °C
($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.2 \text{ mol/L}$, $A = 0.314 \text{ cm}^2$)

循环曲线从初始电位 0 V 开始向负方向扫描, 当电位达到 -1.5 V 时, 向正方向扫描, 电位重新达到 0 V 时, 扫描终止。在负方向扫描中存在 3 个还原峰(a、b、c), 而在正方向扫描中存在 3 个相应的氧化峰(e、f、g)。其中, 峰 e、f、g 是对应峰 a、b、c 的再氧化反应。显然, Ti(IV) 分三步还原为单质钛。峰 d 的出现是最初还原形成的钛与电极铂形成合金发生溶解或吸附在电极表面上的钛离子发生脱附引起的。当扫描速度从 0.1 到 0.3 V/s 变化时, 各峰的峰电位变化不大。利用峰电流(峰 a、b、c)和扫描速度的平方根作图 3, 均呈直线。可以判定峰 a、b、c 对应的 3 个电化学反应为近似可逆反应^[13]。

本实验工作电极所用铂丝为圆柱形, 且其长度 ($l = 2 \text{ cm}$) 远远大于半径 ($r = 0.25 \text{ mm}$)。因此其扩散传质过程可以只考虑径向扩散作用, 电极横截面上的线性扩散作用可以忽略不计。这就使得讨论该电极上的扩散电流性质更为方便。基于这种假设, 推导出下面的电流和电位的关系^[14, 15]:

$$\varphi = B - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (1)$$

式中 φ 为电位, V; B 为半波电位(直线在纵轴上的截距); n 为反应电子数; T 为实验温度, K; R 为摩尔气体常数, $8.14 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$; I_d 为极限电流, A; I 为电流, A。

根据方程(1)作曲线得到图 4。对第 1 个还原峰作 φ 和 $\ln[I/(I_d - I)]$ 图, 得到直线 a, 用最小二乘

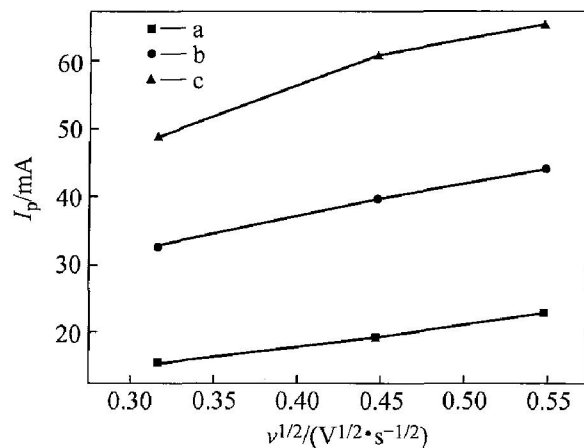


图 3 峰电流和扫描速率平方根的关系

Fig. 3 Peak current as function of scan rates

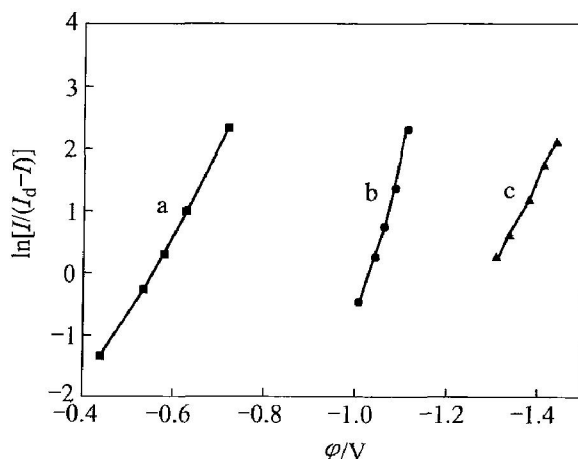


图 4 $\ln[I/(I_d - I)]$ 和电位的关系

Fig. 4 $\ln[I/(I_d - I)]$ as function of potential E

法处理数据后得该直线方程:

$$\varphi = -0.54933 - 0.08562 \ln[I/(I_d - I)] \quad (2)$$

$\alpha = 5\%$ 时, 线性回归显著。由直线的斜率可求出电子转移数: $n = 0.979 \approx 1$ 。因此第 1 个还原波 a 发生了一个电子转移, 对应反应为: $\text{Ti(IV)} + e \longrightarrow \text{Ti(III)}$ 。

同理对第 2、第 3 个还原峰分别作 φ 和 $\ln[I/(I_d - I)]$ 图, 得到直线 b 和 c, 其直线方程为以及电子转移数分别为

$$\varphi = -1.02503 - 0.04415 \ln[I/(I_d - I)] \quad (3)$$

$$n = 1.899 \approx 2$$

$$\varphi = -1.28391 - 0.07653 \ln[I/(I_d - I)] \quad (4)$$

$$n = 1.095 \approx 1$$

$\alpha = 5\%$ 时, 这两条直线线性回归显著。因此第 2 个还原峰 b 和第 3 个还原峰 c 分别发生了两个电子和一个电子转移, 对应反应为: $\text{Ti(III)} + 2e \longrightarrow \text{Ti(I)}$, $\text{Ti(I)} + e \longrightarrow \text{Ti(0)}$ 。

4 B(III) 的电化学还原特征

实验结果表明, 对于被研究的体系 46.5LiF-11.5NaF-42KF-KBF₄ ($c(\text{KBF}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$), B(III) 在铂电极上反应的循环伏安曲线的基本特征都相同。不同扫描速度下典型的循环伏安曲线见图 5。

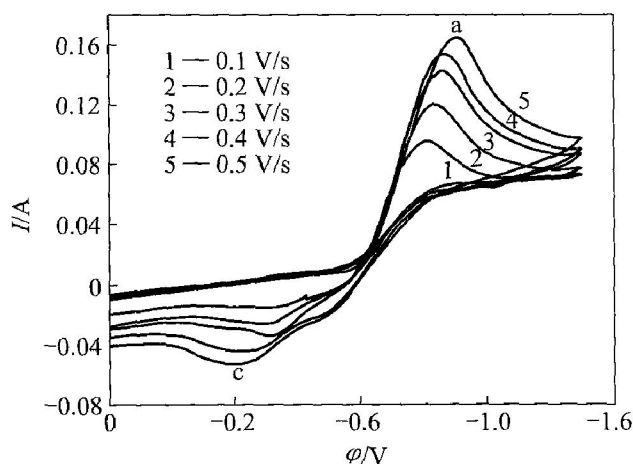


图 5 46.5LiF-11.5NaF-42KF-KBF₄ 体系中铂电极上得到的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms recorded on platinum electrode in 46.5LiF-11.5NaF-42KF-KBF₄ system at 700 °C ($c(\text{KBF}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$, $A = 0.314 \text{ cm}^2$)

负方向扫描存在一个明显的还原峰 a, 正方向扫描中存在一个相对应的氧化峰 c, 初步说明 B(III) 一步还原为单质硼。利用峰电流和扫描速度的平方根作图 6, 均得直线, 可以判定阴极过程近似可逆。

同样根据式 (1) 作曲线得到 φ 和 $\ln[I/(I_d - I)]$ 的关系 (图 7)。用最小二乘法处理数据后得到该直线方程为

$$\varphi = -0.86843 - 0.03254 \ln[I/(I_d - I)] \quad (5)$$

$\alpha = 5\%$ 时, 线性回归显著。由直线的斜率可求出电子转移数: $n \approx 3$ 。这也说明这一还原峰发生了 3 个电子转移, 对应反应为: $\text{B(III)} + 3e \longrightarrow \text{B(0)}$ 。

5 TiB₂ 电沉积的阴极过程

图 8 所示为 700 °C, $c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.3 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBF}_4)$ 分别为 0.3, 0.6 和 0.9 mol/L 时的循环伏安曲线。扫描速度从 0.1 V/s 到 0.5 V/s 时, 循环

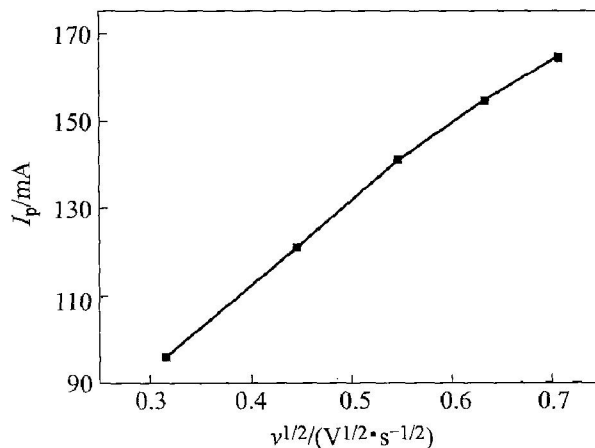


图 6 峰电流和扫描速率平方根的关系

Fig. 6 Peak current as function of square root of scan rates

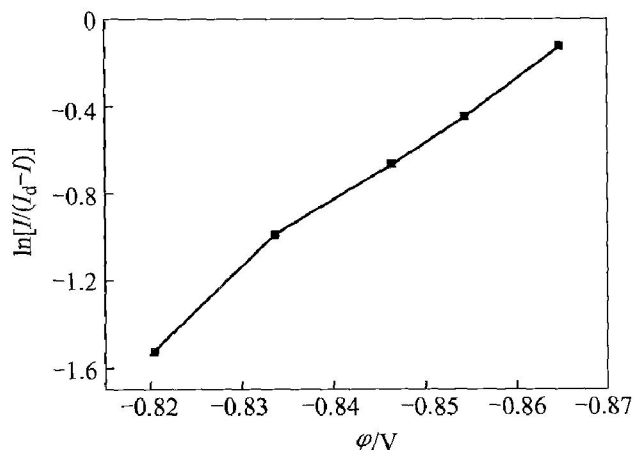


图 7 $\ln[I/(I_d - I)]$ 和电位的关系

Fig. 7 $\ln[I/(I_d - I)]$ as function of potential φ

伏安曲线形状没有发生较大变化。在负向扫描过程中出现 2 个还原峰 (a, b), 而在正向扫描中出现 2 个相应的氧化峰 (c, d)。B/Ti 从 1 到 3 时, 第 2 个峰的峰电位逐渐从 113.15 mV 增加到 139.03 mV, 这主要是因为 KBF₄ 浓度的增加导致熔盐体系中活性离子供应充足的缘故。第 2 个还原峰的初始还原电位都为 1100 mV。在该电位下, 随熔盐中硼的增加, 电流变化不大, 约为 80 mA。这说明电位小于 1100 mV 时, B(III) 不会析出, 即, 第 1 个还原峰应该是 Ti(IV) 转变为低价钛离子所致。比较图 2 和图 8 可知, 这个峰对应的反应是: $\text{Ti(IV)} + e \longrightarrow \text{Ti(III)}$ 。不难看出, 对于钛离子还原而言, 第 2 个还原峰是图 2 中 Ti(III) 和 Ti(I) 对应的第 2 个和第 3 个还原峰合并所致。该峰和 Ti(III) 对应的第 2 个还原峰的还原电位相近, 但比 Ti(I) 对应的第 3 个还原峰的电位正了约 300 mV。这说明在 KBF₄ 存在的情况下, Ti(III) 一步直接还原为单质钛。比

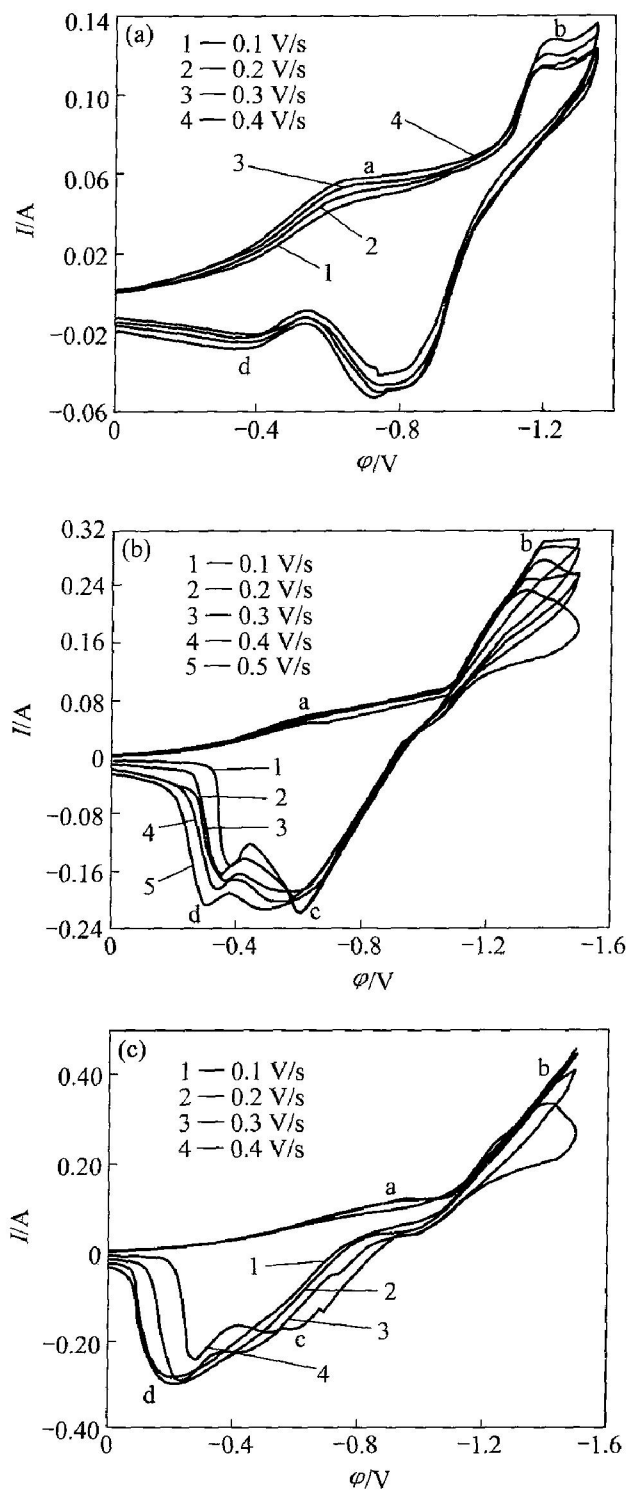


图 8 46.5LiF-11.5NaF-42KF-K₂TiF₆-KBF₄ 体系中铂电极上得到的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammograms on platinum electrode in 46.5LiF-11.5NaF-42KF-K₂TiF₆-KBF₄ system at 700 °C
($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.3 \text{ mol/L}$, $A = 0.314 \text{ cm}^2$)

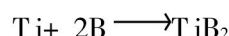
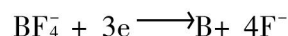
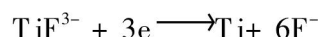
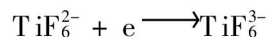
(a) $-c(\text{KBF}_4) = 0.3 \text{ mol/L}$;

(b) $-c(\text{KBF}_4) = 0.6 \text{ mol/L}$;

(c) $-c(\text{KBF}_4) = 0.9 \text{ mol/L}$

较图 5 和图 8, 可知, B(III) 的还原电位向负移动了

约 240 mV。B(III) 的还原电位负移可归因于浓差极化的影响, 因为 B(III) 的还原以及可能生成的 TiB₂ 都使阴极表面附近的浓度大大降低, 从而导致 B(III) 的还原电位负移。由上面的分析可知, 硼的沉积对 Ti(I) 的还原产生了明显的去极化作用, 使得 B(III) 和 Ti(III) 在约 -1 100 mV (相对于铂参比电极) 电位下同时还原为单质。由于 TiB₂ 的 Gibbs 生成自由能具有很高的负值 ($\Delta G_{f, 1000 \text{ K}}^\ominus = -328.1 \text{ kJ/mol}$), 它们将进一步反应生成 TiB₂^[16]。反应机理为



因此可以认为由于 B(III) 的浓差极化和硼的沉积对 Ti(I) 产生去极化作用促使硼和钛在同一电位下共沉积并反应生成 TiB₂。

6 结论

1) 700 °C 时 46.5LiF-11.5NaF-42KF 熔盐中 Ti(IV) ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.2 \text{ mol/L}$) 在铂电极上电化学反应机理为三步反应, 反应如下: $\text{Ti(IV)} + e \longrightarrow \text{Ti(III)}$, $\text{Ti(III)} + 2e \longrightarrow \text{Ti(I)}$, $\text{Ti(I)} + e \longrightarrow \text{Ti(0)}$, 阴极过程近似可逆。

2) 700 °C 时 46.5LiF-11.5NaF-42KF 熔盐中 B(III) ($c(\text{KBF}_4) = 0.4 \text{ mol/L}$) 在铂电极上的电化学反应机理为简单的三电子一步反应, 反应如下: $\text{B(III)} + e \longrightarrow \text{B(0)}$, 阴极过程近似可逆。

3) 700 °C 时 46.5LiF-11.5NaF-42KF-K₂TiF₆-KBF₄ ($c(\text{K}_2\text{TiF}_6) = 0.3 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBF}_4) = 0.3 \text{ mol/L}$, 0.6 mol/L , 0.9 mol/L) 熔盐中电化学合成 TiB₂ 的阴极过程机理为: $\text{TiF}_6^{2-} + e \longrightarrow \text{TiF}_6^{3-}$, $\text{TiF}_6^{3-} + 3e \longrightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$, $\text{BF}_4^- + 3e \longrightarrow \text{B} + 4\text{F}^-$ 。B(III) 的极化和 Ti(I) 的去极化促使硼和钛在同一电位下共沉积并反应生成 TiB₂: $\text{Ti} + 2\text{B} = \text{TiB}_2$ 。

REFERENCES

- [1] Makyta M, Danek V, Haarberg G M, et al. Electrodeposition of titanium diboride from fused salts[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26: 319-324.
- [2] 王化章, 汤 啸, 杨建红, 等. 氯化物熔体中电化学合成硼化钛[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 34

- 37.
- WANG Hua-zhang, TANG Xiao, YANG Jian-hong, et al. Electrochemical synthesis of TiB_2 in chloride molten salts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 34 - 37.
- [3] 李 冰, 李 军, 徐金富, 等. 在石墨基体上脉冲电镀 TiB_2 镀层[J]. 稀有金属, 2004, 28(6): 1001 - 1005.
- LI Bing, LI Jun, XU Jin-fu, et al. Pulse current plating of TiB_2 coatings on graphite substrate[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2004, 28(6): 1001 - 1005.
- [4] LI Jun, LI Bing, YE Yī-fu. Electrodeposition of titanium diboride from the KF-KCl molten salts[A]. Proceedings of the Second International Symposium on Metallurgy and Materials of Non-Ferrous Metals and Alloys [C]. Shenyang: Northeastern University, 2004. 8 - 12, 36 - 42.
- [5] LI Jun, LI Bing, DONG Zhen-ge. Preparation of TiB_2 coatings by electroplating in molten salt[J]. Rare Metals, 2005, 24(3): 261 - 266.
- [6] LI Jun, LI Bing, DONG Zheng-ge. Electrodeposition of [001] oriented TiB_2 coatings[J]. Materials Letters, 2005, 59: 3234 - 3237.
- [7] Ett G, Pessine E J. Titanium diboride (TiB_2) formation by electroplating in molten salt with continuous pulsed current[J]. Plating Surface Finishing, 2000. 118 - 120.
- [8] Ett G, Elisabete J, Pessine E J. Pulse current plating of TiB_2 in molten fluoride[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 2859 - 2870.
- [9] 石青荣, 段淑贞, 赵立忠, 等. $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TiF}_6$ 熔盐中 Ti(IV) 的电化学还原[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(3): 173 - 178.
- SHI Qing-rong, DUAN Shu-zhen, ZHAO Li-zhong, et al. Electrochemical reduction of Ti(IV) in molten $\text{LiF-NaF-K}_2\text{TiF}_6$ [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1996, 8(3): 173 - 178.
- [10] 石青荣, 段淑贞, 武士民. 氟化物熔盐中 B(III) 的电化学还原[J]. 北京科技大学学报, 1994, 16(6): 599 - 603.
- SHI Qing-rong, DUAN Shu-zhen, WU Shi-min. Electrochemical reduction of B(III) in molten fluorides[J]. Journal of University Science and Technology Beijing, 1994, 16(6): 599 - 603.
- [11] Makyta M, Matiasovsky K, Taranenkov V I. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salts(I) —The synthesis in an all-fluoride electrolyte[J]. Electrochim Acta, 1989, 34: 861 - 866.
- [12] Taranenkov V I, Zarutskii I V, Shapoval V I, et al. Mechanism of the cathode process in the electrochemical synthesis of TiB_2 in molten salt(II) —Chloride fluoride electrolytes[J]. Electrochim Acta, 1992, 37: 263 - 268.
- [13] 段淑贞, 乔芝郁. 熔盐化学—原理和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 220.
- DUAN Shu-zhen, QIAO Zhi-yu. Molten Salt Chemistry —principle and Application[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990. 220.
- [14] 蒋汉赢. 冶金电化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 110.
- JIANG Han-yin. Metallurgical Electrochemistry [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983. 110.
- [15] 张祖训, 汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 55.
- ZHANG Zu-xun, WANG Er-kang. Electrochemistry Principle and Method[M]. Beijing: Science Press, 2000. 55.
- [16] 段淑贞, 石青荣, 王新东. 氟化物熔体中电解共沉积硼化钛的阴极过程[J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(1): 46 - 49.
- DUAN Shu-zhen, SHI Qing-rong, WANG Xin-dong. Cathode process in the electrolytic codeposition of titanium diboride in molten fluoride[J]. Journal of University Science and Technology Beijing, 1996, 18(1): 46 - 49.

(编辑 陈爱华)