

# 氯化物熔体中镱铜中间合金的 形成和电解制备<sup>①</sup>

刘冠昆 童叶翔 洪惠婵 杨绮琴 陈胜阳  
(中山大学化学与化学工程学院物理化学研究所, 广州 510275)

**摘 要** 利用线性扫描伏安法研究了 Yb( III) 在等摩尔 NaCl-KCl 熔体中 Cu 电极上还原的电化学行为及扩散系数。结果表明: Yb( III) 第一步可逆还原为 Yb( II), Yb( II) 进一步还原并与 Cu 形成合金:  $\text{Yb}^{3+} + \text{e} = \text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+} + 2\text{e} + n\text{Cu} = \text{YbCu}_n$ 。测定了 Yb( III) 和 Yb( II) 在 973 K NaCl-KCl 熔体中的扩散系数分别为  $1.5 \times 10^{-5}$  和  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。用自耗阴极法在 1123 K, 阴极电流密度  $20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , KCl-YbCl<sub>3</sub> (30%) 熔体中制取了 Yb-Cu 合金。

**关键词** 镱离子 Yb-Cu 合金 电还原 熔盐 制备

**中图法分类号** O646.5

稀土离子在氯化物熔体中的电化学还原研究, 对于制备稀土金属及其合金具有重要的意义。元素镱(Yb)除了存在稀土离子正常的+3价态外, 还存在较稳定的+2价<sup>[1]</sup>。用电化学方法研究 Yb( III) 在铂电极上的电还原已有报道<sup>[2,3]</sup>。本文用线性扫描伏安法研究了 Yb( III) 在铜电极上的电化学还原过程, 并测量了 Yb( III) 和 Yb( II) 在氯化物熔体中的扩散系数, 用自耗阴极法制取了 Yb-Cu 合金。

## 1 实验部分

将 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.9%) 与过量 NH<sub>4</sub>Cl (AR) 反应制备 YbCl<sub>3</sub>。根据 YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 的热分解曲线<sup>[4]</sup>, 反应温度选定在 523~573 K, 反应完毕后升温到 673 K, 使多余的 NH<sub>4</sub>Cl 分解为 HCl 和 NH<sub>3</sub> 而除去。等摩尔 NaCl-KCl (AR) 在石英槽中于 723 K 下真空脱水后, 升温熔融到预定温度, 通氩, 加入 YbCl<sub>3</sub>, 进行测量。

研究电极为铜片, 辅助电极为光谱纯石

墨, 参比电极为 Ag|AgCl ( $x = 0.1$ )。研究电极的电位均按 Flengas 数据<sup>[5]</sup>换算为相对于氯电极的数值。用 WT-722 温度调节器和 KG-6A 可控硅功率单元控制温度。用 DCD-3 型低频超低频讯号发生器, JH-2B 恒电位仪, 3086X-Y 函数记录仪, 在恒温及氩气氛下测定研究电极在氯化物熔体中的伏安曲线。Cu 电极经恒电位电解, 并除去表面盐份后, 用能谱和 X 射线衍射分析其组成和物相, 用 EDTA 滴定法分析熔体中的 YbCl<sub>3</sub> 浓度。

在高 8 cm 和内径 6 cm 的石墨电解槽(兼作阳极)中, 以 Cu 为阴极电解制取 Yb-Cu 合金, 电解电流 25 A; 电解 20 min 后取出产物, 在除去表面盐份后通过能谱和 X 射线衍射分析其组成和物相, 并分析熔体中的 YbCl<sub>3</sub> 浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Yb( III) 在 Cu 电极上的电极过程

图 1 是 Yb( III) 在 Cu 电极上于 973 K 下

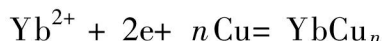
① 广东省自然科学基金资助课题 960002 收稿日期: 1997-08-22; 修回日期: 1997-12-22 刘冠昆, 男, 58 岁, 教授

$\text{NaCl-KCl-YbCl}_3$  (3.1%) 熔体中的循环伏安曲线。向负方向扫描时, 在  $-1.50$ ,  $-2.80$ ,  $-3.10$  V 处有 3 个转折。在 973 K 的  $\text{NaCl-KCl}$  熔体中, 用 Cu 电极测得 Na 析出电位为  $-3.08$  V。按 Nernst 方程用文献[6]的数据计算可知  $-3.10$  V 处的电位转折是由于  $\text{Na(I)}$  还原引起的, 而  $-1.50$  和  $-2.80$  V 处的阴极波是由于  $\text{Yb(III)}$  还原所致<sup>[7]</sup>。

对于反应物和产物皆可溶的可逆电荷转移,  $|E_p - E_{p/2}| = 2.2RT/nF$ <sup>[8]</sup>,  $E - \lg[(I_p - I)/I]$  图为一一直线, 斜率  $m = 1.72RT/nF$ <sup>[9]</sup>。其中  $E_p$ ,  $E_{p/2}$ ,  $I_p$  分别为峰电位, 半峰电位, 峰电流。

图 1 中第一个阴极波的  $|E_p - E_{p/2}| = 0.17$  V, 由此求出  $n = 1.1$ 。对第一个阴极峰作  $E - \lg[(I_p - I)/I]$  图为一一直线(图 2(a)), 从直线斜率算出  $n = 0.9$ 。因此第一个阴极波进行的电极反应是单电子可逆电荷转移反应, 其产物可溶, 即  $\text{Yb}^{3+} + e = \text{Yb}^{2+}$ 。

图 1 第二个阴极波的  $|E_p - E_{p/2}| = 0.10$  V, 由此求出  $n = 1.8$ , 对其作  $E - \lg[(I_p - I)/I]$  图为一一直线(图 2(b)), 由斜率算出  $n = 2.1$ , 因此第二个阴极波的电极反应是双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  $\text{Yb(II)}$  的析出电位的  $0.5$  V<sup>[2]</sup>, 这是由于形成  $\text{Yb-Cu}$  合金, 产生强烈的去极化作用, 使反应得以进行。该电极反应可表示为:



## 2.2 恒电位电解断电后的电极电位-时间曲线

由图 1 可知第二个阴极峰有明显的阳极溶出峰, 用 Cu 电极在 973 K 的  $\text{NaCl-KCl-YbCl}_3$  熔体中, 控制电位在  $-3.0$  V 电解, 断电后测得的电极电位-时间曲线如图 3 所示。图中有两个台阶, 其电位分别为  $-2.80$  和  $-1.50$  V。参照图 1 的循环伏安曲线可知以上电位平台分别相应于  $\text{YbCu}_n - 2e = \text{Yb}^{2+} + n\text{Cu}$ ,  $\text{Yb}^{2+} - e = \text{Yb}^{3+}$ 。

用 Cu 电极在上述条件下恒电位电解 30 min, 电极表面经除去盐份后进行电子能谱和 X 射线衍射分析。能谱结果表明电解后 Cu 电极表面含 Yb 19.8%。X 射线衍射结果(图 4)表明电极表面存在  $\text{Yb-Cu}$  合金的衍射峰, 但不易

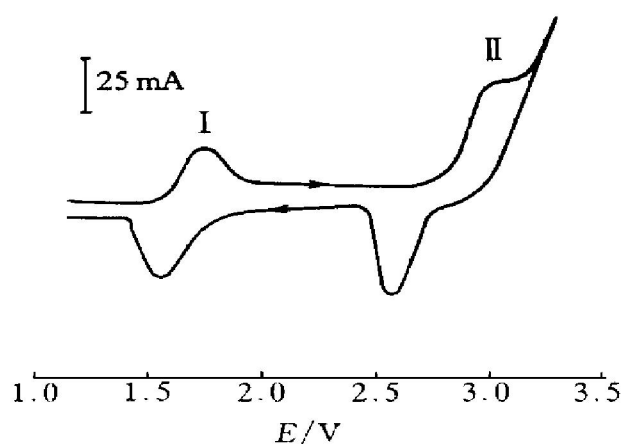


图 1  $\text{Yb(III)}$  在 Cu 电极上  $\text{NaCl-KCl-YbCl}_3$  熔体中的循环伏安曲线

Fig. 1 Voltammogram of  $\text{Yb(III)}$  on Cu electrode in molten  $\text{NaCl-KCl-YbCl}_3$  (973 K,  $A = 0.28 \text{ cm}^2$ ,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $w(\text{YbCl}_3) = 3.1\%$ )

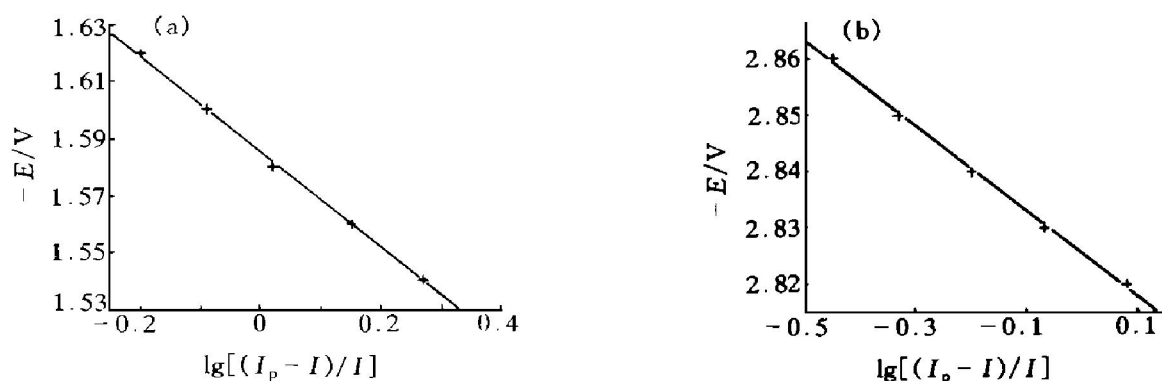


图 2 图 1 中峰 I (a) 和峰 II (b) 的  $E - \lg[(I_p - I)/I]$  图

Fig. 2 Plot of  $E$  vs  $\lg[(I_p - I)/I]$  of the peak I (a) and peak II (b) in Fig. 1

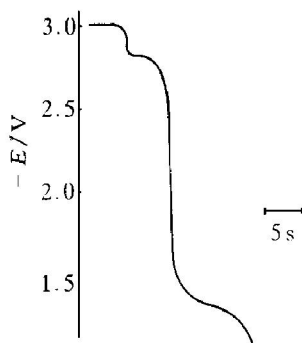


图3 Cu 电极在 NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> 熔体中恒电位电解后的  $E-t$  曲线

Fig. 3  $E-t$  curve after potentiostatic electrolysis

(- 3.0 V, 973 K,  $w(\text{YbCl}_3) = 3.1\%$ , Cu electrode)

归属其为何种合金, 这是由于 Yb-Cu 合金在电极表面层中不是单一的一种合金, 而是形成 YbCu<sub>5</sub> 和 Yb<sub>2</sub>Cu<sub>9</sub> 两种合金引起的<sup>[10]</sup>。

### 2.3 Yb(III) 在 NaCl-KCl 熔体中的扩散系数

对图 1 的第一个阴极波测定不同扫描速度的伏安曲线如图 5(a) 所示, 峰电位  $E_p$  与扫描速度  $v$  无关, 进一步说明此反应可逆。对于产物可溶的可逆电极反应<sup>[8]</sup>:

$$I_p = 0.4463Ac(YbCl_3) \times$$

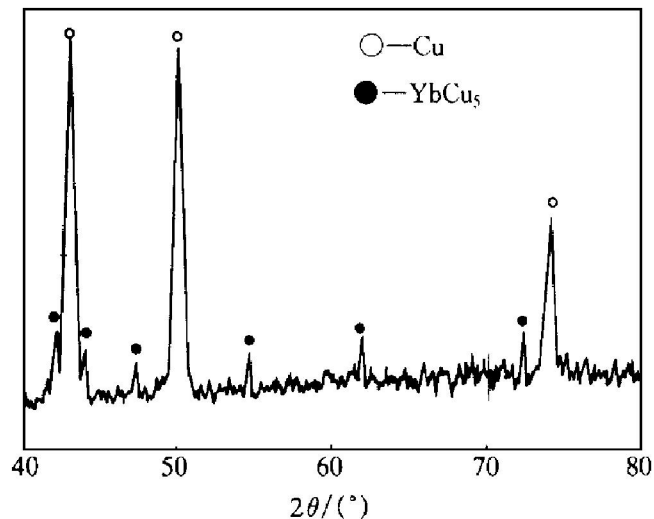
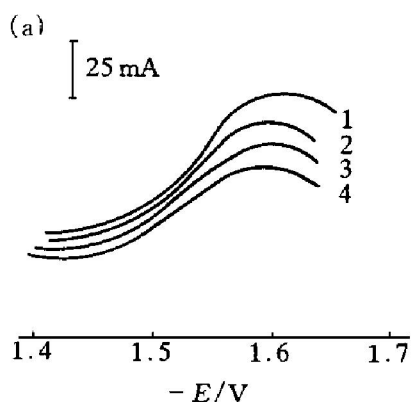


图4 恒电位电解后电极表面的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Cu electrode surface after potentiostatic electrolysis

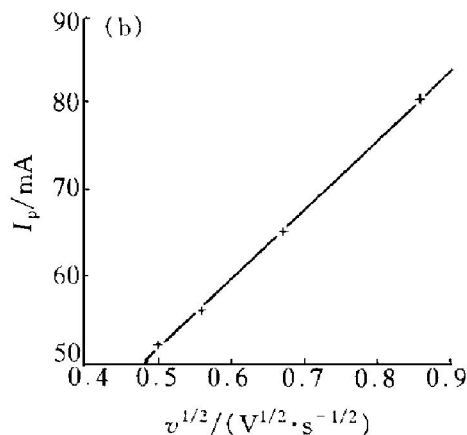


图5 Yb(III) 在 Cu 电极上 NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> 熔体中不同扫描速度的循环伏安曲线图(a) 和  $I_p-v^{1/2}$  图(b)

Fig. 5 Voltammograms of Yb(III) on Cu electrode in molten NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> at different sweep speed (a) and plot of  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  (b)

(973 K,  $A = 0.28 \text{ cm}^2$ ,  $w(\text{YbCl}_3) = 3.1\%$ )

1— $v_1 = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 2— $v_2 = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 3— $v_3 = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 4— $v_4 = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

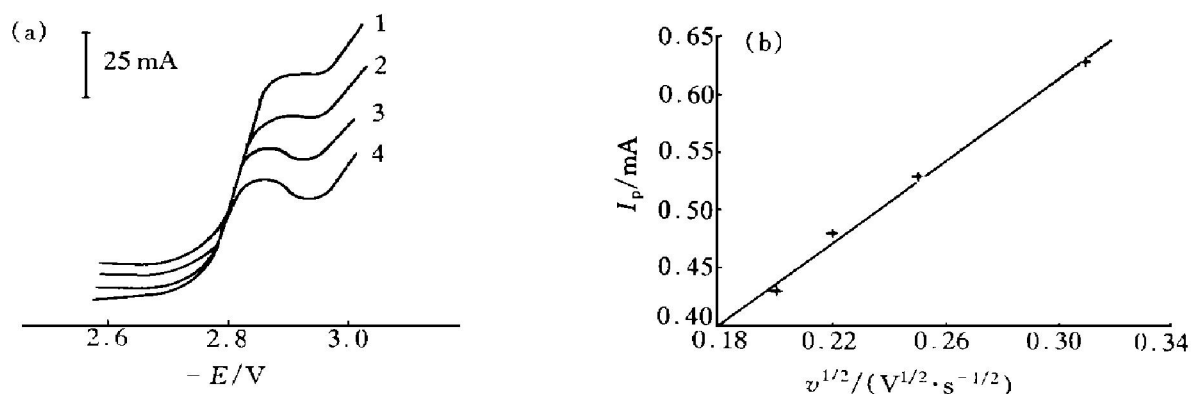


图 6 Yb( III) 在 Cu 电极上 NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub> 熔体中不同扫描速度的  
循环伏安曲线图(a) 和  $I_p - v^{1/2}$  图(b)

**Fig. 6** Voltammograms of Yb( III) on Cu electrode in molten NaCl-KCl-YbCl<sub>3</sub>  
at different sweep speed (a) and plot of  $I_p$  vs  $v^{1/2}$  (b)  
(973 K,  $A = 0.28 \text{ cm}^2$ ,  $w(\text{YbCl}_3) = 3.1\%$ )

1— $v_1 = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 2— $v_2 = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 3— $v_3 = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 4— $v_4 = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

而变; 其  $I_p - v^{1/2}$  关系为一直线(见图 6(b)), 说明此反应可逆且受扩散控制。由图 6(b) 的直线斜率可求出 Yb( II) 在 NaCl-KCl 熔体中的扩散系数  $D = 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

#### 2.4 Yb-Cu 合金的制取及工艺探讨

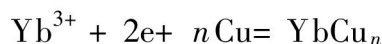
以上实验结果表明, 在氯化物熔体中当阴极电位负于  $-3.0 \text{ V}$  时, Cu 电极上便会形成 Yb-Cu 合金。从 Yb-Cu 体系相图可知, 在 1123 K 下, 随着 Yb 析出量的增加, 阴极上形成的合金会呈液态, 因此可以用自耗阴极法制取 Yb-Cu 合金。采用 Cu 作阴极, 电解温度为 1123 K, 阴极电流密度为  $15 \sim 30 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 在 KCl 熔体中加入一定量的 YbCl<sub>3</sub> (20% ~ 35%) 进行电解试验。

在电解过程中, 发现温度对合金生成的影响很大, 温度不够高时, 生成的合金凝聚不好, 呈分散的颗粒状; 温度过高时, 熔盐挥发损失严重。在 1123 K, 阴极电流密度  $20 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , YbCl<sub>3</sub> 浓度控制在约 30% 时, 电解 20 min, 可得 6.7 g 合金, 电流效率约为 30%, 因为 Yb 是变价元素, Yb 离子在 +2, +3 价之间循环氧化还原, 造成电流空耗, 使电流效率降低。所得合金经二甲亚砜浸泡除去盐份后, 用电子能谱分析其组成, 结果表明合金中 Yb 含

量为 15%。

### 3 结论

(1) 在 NaCl-KCl 熔体中 Yb( III) 在 Cu 电极上分步可逆还原并可形成 Yb-Cu 合金:



(2) 温度为 973 K 时, Yb( III) 和 Yb( II) 在 NaCl-KCl 熔体中的扩散系数分别为  $1.5 \times 10^{-5}$  和  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 用自耗阴极法可制取 Yb-Cu 合金, 合金中 Yb 含量为 15%。

### REFERENCES

- 1 Editorial and Writing Group of Rare Earth(稀土编写组). Rare Earth, A(稀土, 上册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 11.
- 2 Johnson K E and Mackenzie J R. J Electrochem Soc, 1969, 116(12): 1699.
- 3 Hong Huichan(洪惠婵), Liu Guankun(刘冠昆), Yang Qiqin(杨绮琴) *et al.* In: Proceedings of the National Symposium on Physical Chemistry of Metallurgy. Guangzhou, 1994: 349–354.

- 4 Dept of Metal, Zhongshan University(中山大学金属系). Physical Chemistry Constant of Rare Earth(稀土物理化学常数). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 121.
- 5 Flengas S N and Ingraham T R. J Electrochem Soc, 1959, 106(8): 714.
- 6 Hamer W J, Malmberg M S and Rubin B. J Electrochem Soc, 1956, 103(1): 8.
- 7 Tong Yexiang(童叶翔), Yang Qiqin(杨绮琴), Liu Guankun(刘冠昆) *et al.* J Rare Earth, 1991, 9(3): 173.
- 8 Bard A J and Faulkner L R. Electrochemical Methods. New York: John Wiley & Sons, 1980: 218.
- 9 Mamantov G, Manning D L and Dale J M. J Electroanal Chem, 1965, 9: 253.
- 10 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams. New York: William W, Scott, Jr, 1990: 1262.

## FORMATION OF Yb-Cu ALLOY AND ITS PREPARATION BY ELECTROLYSIS IN MOLTEN CHLORIDES

Liu Guankun, Tong Yexiang, Hong Huichan, Yang Qiqin and Chen Shengyang  
*Institute of Physical Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering,  
Zhongshan University, Guangzhou 510275, P. R. China*

**ABSTRACT** Linear sweep voltammetry has been used to study the redox of Yb( III) in equimolar NaCl-KCl melt on the Cu cathode. It is reasonable to presume that the reduction of Yb( III) to Yb( II) is reversible on Cu electrode at first step and Yb( II) is reduced to form alloy with Cu on Cu electrode surface:  $\text{Yb}^{3+} + \text{e} = \text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+} + 2\text{e} + n\text{Cu} = \text{YbCu}_n$ . The diffusion coefficients of Yb( III) and Yb( II) in NaCl-KCl melt at 973 K are  $1.5 \times 10^{-5}$  and  $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. The Yb-Cu alloy was prepared by consumable cathode in molten chlorides. The Yb-Cu alloy contains about 15% of Yb.

**Key words** Yb( III) ion Yb-Cu alloy electroreduction molten salt preparation

(编辑 袁赛前)