

氟盐体系中 Sc^{3+} 在 Ag 电极上的阴极还原过程^①

孙本良 翟玉春 田彦文 赵延昌

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘 要 采用循环伏安法和计时电位法研究了钪离子在 1043 K 下、LiF-NaF 体系中银电极上的阴极还原过程。结果表明, Sc^{3+} 在 Ag 电极上的还原过程是可逆的简单电荷传递的三电子反应, 阴极过程受扩散控制。

关键词 钪离子 阴极过程 循环伏安法 氟盐熔体

大多数稀土元素及它们的合金都是用熔盐电解法制取的。因此, 研究稀土离子在熔盐体系中的电化学还原反应机理对于用熔盐电解法制取稀土金属及其合金具有重要意义。 La^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 等稀土元素的离子在熔盐体系中的电化学过程的研究工作已有文献报道^[1-6], 而 Sc^{3+} 在熔盐体系中的阴极还原过程的研究工作报道甚少。Janes^[7] 报道了 Sc^{3+} 在 LiCl-KCl 共晶体系中的阴极还原电位而 Sc^{3+} 在氟盐体系中的阴极还原过程至今尚未见报道。本文作者采用循环伏安法和计时电位法对 Sc^{3+} 在氟盐体系中 Ag 电极上的阴极还原反应的电极过程进行了研究。

1 实验

实验采用 LiF(49%)-NaF(51%) 作为熔盐电解质。所用的 LiF、NaF 为分析纯化学试剂。实验前用适量氟化氢铵与 LiF、NaF 分别混合, 在坩埚炉内经 200 °C、2 h 和 500 °C、5 h 的处理以除去试剂中存在的水和氧, 然后置于干燥器中保存备用。 Sc^{3+} 以 ScF_3 的形式添加到熔盐体系中。 ScF_3 为自制, 其制备过程为: 先用盐酸溶解 Sc_2O_3 (纯度大于 99.5%)。滤去少量不溶物, 再将所得滤液与氢氟酸反应, 生成

ScF_3 沉淀后, 经离心分离所得到的 ScF_3 沉淀物在 200 °C 烘干备用。实验时将按比例配制好的氟盐在研钵中研磨, 进行充分混合后, 装入高纯石墨坩埚中, 放入炉内恒温区, 在抽真空的条件下, 于 120 °C 保温 1 h, 400 °C 恒温 3 h, 再在氩气保护下将炉温升至实验温度 770 °C, 插入两只光谱纯石墨电极预电解 6 h, 以除去正电性杂质。加热设备为采用碳化硅双螺旋管作加热元件的电阻炉。所有的实验均在氩气保护下进行。氩气经过铜屑脱氧, 硅胶、5A 分子筛、 P_2O_5 脱水处理后由炉底引入炉内。炉温由 DWK702 精密温度控温仪控制, 其控温精度可达 ± 1 °C。反应区温度由 PtRh-Pt 热电偶连接 UJ31 电位差计监测。

高纯石墨坩埚盛装熔盐。电解池采用三电极体系, 直径为 0.5 mm 的铂丝作为准参比电极, 直径为 0.5 mm 的银丝(纯度 > 99.99%) 作为工作电极, 直径为 6 mm 的光谱纯石墨棒作为辅助电极, 电极在使用前均经清洗处理。测试仪器为美国 Princeton Applied Research 公司生产的 Model 173 Potentiostat/Galvanostat。

2 实验结果及讨论

图 1 是在没有添加 ScF_3 的 LiF-NaF 熔盐

① 国家自然科学基金资助项目(编号: 59474011) 收稿日期: 1996-07-20; 修回日期: 1996-09-17

孙本良, 男, 44 岁, 高级工程师, 博士

中测得的循环伏安曲线。由图可知,在电位达到 -2.5V 以前,没有任何电极反应发生。当电位达到 -2.5V 时碱金属离子的还原反应发生。因此,在研究 Sc^{3+} 的阴极还原过程时,其电位扫描范围不应负于 -2.5V 。

图2是在添加1% ScF_3 的熔盐中于 200mV/s 扫描速度下测得的循环伏安曲线。由图可知,在正于 -1.2V 的电位下,表现出阳极过程。因此,在研究 Sc^{3+} 的阴极还原过程时,其电位扫描范围不应正于 -1.2V 。由图可知, Sc^{3+} 大约在 -1.8V 下开始还原。图中仅有一个阴极还原峰出现,而且回扫时仅有一个对应的氧化峰,表明其还原过程为一步获得3个电子的简单电荷传递反应,即 $\text{Sc}^{3+} + 3\text{e} = \text{Sc}$ 。

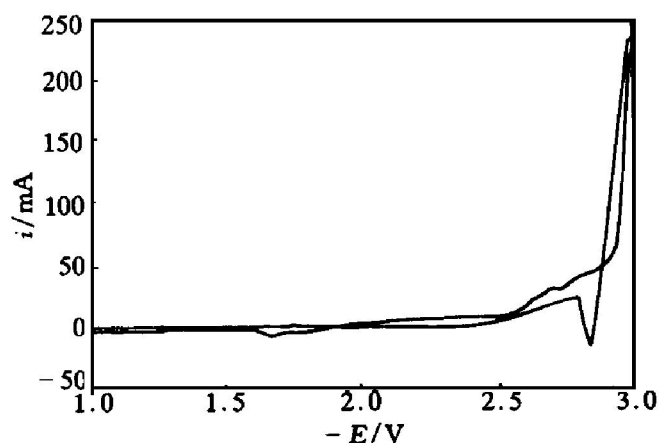


图1 LiF-NaF体系中的循环伏安曲线
(温度: 1043K ; 扫描速率: 200mV/s)

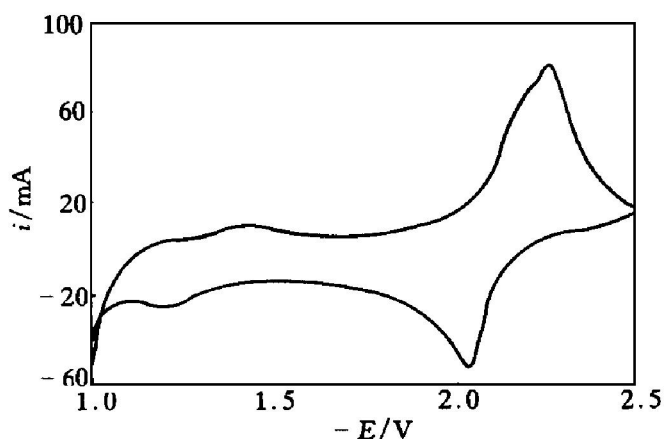


图2 LiF-NaF- ScF_3 (1%)体系中的循环伏安曲线
(温度: 1043K ; 扫描速率: 200mV/s)

图3是在添加1% ScF_3 的熔盐中于不同扫描速度下测得的循环伏安曲线。由图可知,不同扫描速度下的峰电位 E_{pc} 位置不随扫描速度 ν 变化,这是可逆过程的主要特征之一。峰电流 i_{pc} 与扫描速度 ν 的关系见图4。由图4可知,在各个不同扫描速度下峰电流 i_{pc} 与扫描速度的平方根 $\nu^{1/2}$ 呈直线关系,且直线通过坐标原点,符合Randle-Sevcik方程式^[8]:

$$I_p = 0.4463(nF)^{3/2}C_0(D_0\nu)^{1/2}/(RT)^{1/2}$$

因此, Sc^{3+} 在该氟盐体系中的阴极还原过程为可逆过程。

图5给出扫描速度为 300mV/s 时还原峰

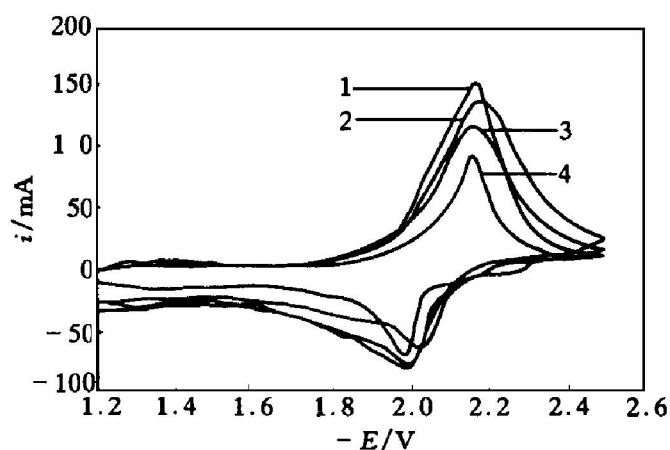


图3 LiF-NaF- ScF_3 (1%)体系中
不同扫描速度下的循环伏安曲线
扫描速度: 1— 400mV/s ; 2— 350mV/s ;
3— 300mV/s ; 4— 150mV/s

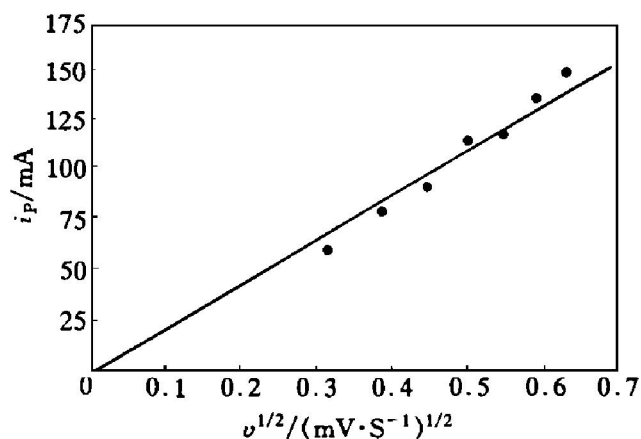


图4 $i_p - \nu^{1/2}$ 关系图
(温度: 1043K)

的 $E - \ln((i_p - i)/i)$ 关系图。由图可知, $E - \ln((i_p - i)/i)$ 为直线关系, 直线的斜率 $m = 0.051$ 。对于反应物及产物皆可溶的可逆体系, $m = 1.72 nF/RT^{[9]}$, 由此可求得 $n = 3.03$ 。因此, Sc^{3+} 的还原反应为一步获得 3 个电子的简单电荷传递的可逆过程, 该过程受扩散控制。

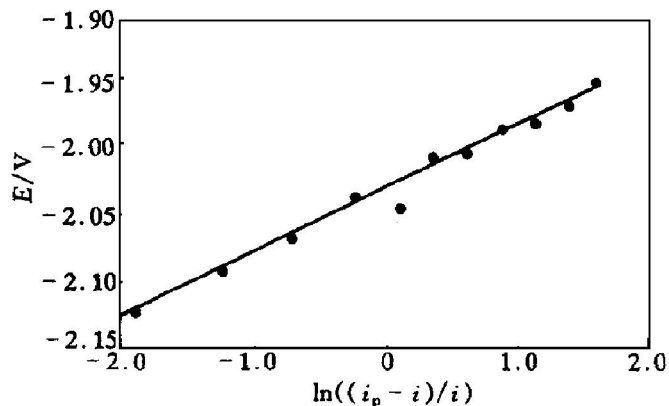


图5 $E - \ln((i_p - i)/i)$ 关系图

(温度: 1043 K; 扫描速度: 300 mV/s)

图6是典型的计时电位曲线。对图6中的曲线1作 E 对 $\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})$ 图, 结果 E 对 $\ln((\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2})$ 为直线, 这再次表明电极过程为产物可溶的可逆过程。由直线的斜率可求得反应的电子数 $n = 3^{[10]}$ 。计时电位法的结果与循环伏安法的结果一致。

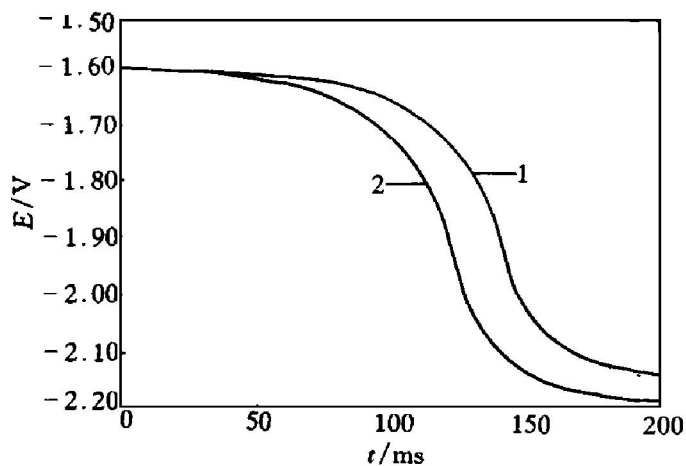


图6 计时电位曲线

1—80 mA; 2—100 mA

参考文献

- 1 杨绮琴等. 稀有金属, 1991, (2): 99.
- 2 童叶翔等. 中国稀土学报, 1991, (4): 311.
- 3 陆庆桃等. 中国稀土学报, 1991, (1): 17.
- 4 杨绮琴等. 中国稀土学报, 1989, (1): 1.
- 5 赵立忠等. 中国稀土学报, 1992, (4): 326.
- 6 赵立忠等. 中国稀土学报, 1993, (3): 271.
- 7 James A P. Can J Chem, 1968, 46: 929.
- 8 Bard A J et al (著), 谷林鏊等译, 电化学方法原理及应用, 北京: 化学工业出版社, 1984, 252.
- 9 Clayton F R et al. J Electrochem Soc, 1973, 120(9): 1193.
- 10 查全性等著. 电极过程动力学导论(第二版), 北京: 科学出版社, 1987, 124.

REDUCTION MECHANISM OF Sc^{3+} ION ON Ag ELECTRODE IN FLUORIDE SALT MELT

Sun Benliang, Zhai Yuchun, Tian Yanwen, Zhao Yanchang

School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

ABSTRACT The reduction mechanism of Sc^{3+} ion on Ag electrode in LiF-NaF system at 1043 K was investigated with the cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The results showed that the cathode reduction reaction is the reversible process with a simple 3-electron transfer, and is controlled by diffusion.

Key words scandium cathode process cyclic voltammetry fluoride system chronopotentiometry

(编辑 吴家泉)