

钽在 NaCl-KCl-K₂TaF₇ 熔体中的 电化学还原机理^①

李国勋

Barhoum A Lantelme F Chemla M

(有色金属研究总院)

(法国巴黎第六大学)

摘 要

采用循环伏安, 计时电位和计时电流三种暂态技术, 研究了钽离子在720 ℃ NaCl-KCl-K₂TaF₇ 熔体中的阴极过程。实验表明, Ta⁵⁺的电还原反应为可逆的一步五电子过程 $\text{Ta}^{5+} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}(\text{可逆})$ 。用三种方法测得 Ta⁵⁺的扩散系数 D_{Ta} 非常一致, 并分别为 1.15×10^{-5} , 1.10×10^{-5} 和 $1.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。还研究了含氧离子杂质对钽还原电极过程的干扰作用。

关键词: NaCl-KCl-K₂TaF₇熔体 阴极过程 扩散系数 还原机理

难熔金属(除铬外)的电解制取和电镀一般需在熔盐电解质中进行^[1]。Meller 等人^[2]曾经成功地在氟化物熔体中进行过钽和其他难熔金属的电沉积实验。近年来的研究也再次表明, 在 LiF-KF-K₂TaF₇^[3]和 Flinak-K₂TaF₇^[4]熔体中, 在镍和铜等基体上均能获得结合力强、致密均匀的钽沉积层。然而氟化物熔体的腐蚀性较强, 毒性也较大, 所以工业应用上常希望选择氯化物体系。Picard 等人^[5]研究了纯氯化物 LiCl-KCl-TaCl₅ 体系, 发现在 450 ℃ 时钽的还原分两步进行: $\text{Ta}^{5+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}^{2+}(\text{可逆})$ 和 $\text{Ta}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}(\text{准可逆})$ 。байуаков 等^[6]则认为是 $\text{Ta}^{5+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}^{3+}(\text{可逆})$ 和 $\text{Ta}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}(\text{准可逆})$ 。Drossbach 和 Petric^[7] 以及 эфрос 和 Лантрагов^[8] 等人都研究过 NaCl-KCl-K₂TaF₇ 氟氯化物体系, 他们均认为电还原过程为两步的 $\text{Ta}^{5+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ta}^{3+}$ (不可逆) 和 $\text{Ta}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}(\text{可逆})$ 。为了改善钽的电沉积过程 Konstantinov, Polyakov 和 Strangrit^[9] 在碱金属氯化物溶剂中加入了碱金

属氟化物, 研究了 KCl-KF-K₂TaF₇ 熔体在 700 ℃ 时钽的电还原过程, 发现电化学反应为一步五电子的可逆放电过程, $\text{Ta}^{5+} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}(\text{可逆})$ 。

有关前人的更详细的研究情况可参见我们的综述文章^[10]。不过由以上简要介绍可以看出, 钽的电还原机理至今尚不够清楚, 作者之间还有较大的分歧。因此对一些体系进行更深入的研究是完全必要的。本研究的目的就是要搞清钽在 NaCl-KCl-K₂TaF₇ 熔体中的电还原行为并查明熔体内少量含氧离子对电极过程的影响。

1 实验

实验是在密封容器中进行的。容器下部为镍基合金钢缶, 内有盛熔盐的玻璃碳坩埚。容器的上部为磨口耐温玻璃盖。电极通过盖上带螺口的玻璃管插入盐浴, 用管口的螺口盖和聚氟乙烯垫圈将电极压紧, 使系统密封。研究电

①于1992年2月17日收到

极为 $d1\text{ mm}$ 和 $d1.3\text{ mm}$ 的钼或钨丝, 辅助电极为 $d5\text{ mm}$ 玻璃碳棒, 它们均固定在 $d5\text{ mm}$ 的镍导电棒上。采用 BN 材料为隔膜的 Ni/NiF₂(浓度为 0.025 摩尔分数)参比电极, 其结构示于图 1。实验容器在电阻丝炉中加热, 用放入镍保护管中的铬铝热电偶测温, 用控温仪控温, 其精度为 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

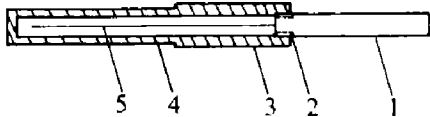


图 1 参比电极结构图

1—镍导电棒; 2—过渡接口; 3—BN 坩埚;
4—镍丝($d_1\text{ mm}$); 5—含 NiF₂ 电解质

实验中使用的 NaCl 和 KCl 为试剂纯, K₂TaF₇ 为 MALLETTSA BP 公司产品, 其纯度为 99.9 %。NaCl 和 KCl 按摩尔比 1:1 混均, 放入玻璃碳坩埚, 装好实验容器, 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右真空(约 13.33 Pa)脱水约 10–12 h, 抽出的水分被液氮冷阱捕集。脱水完毕后, 充入氩气(流动速度约 50 mL/min), 然后将温度升至 680 $^{\circ}\text{C}$, 插入参比电极, 保持 6–8 h 待电解质渗入 BN 隔膜导通后将温度升至 720 $^{\circ}\text{C}$, 进行测试。若残存电流较高则需用石墨电极在 1.4 V 左右预电解脱水, 使其降至 1 mA/cm² 以下。K₂TaF₇ 是由加料口加入熔体, 这时需将氩气的流量加大以阻止空气进入容器。

电化学测试是由法国 Tacussel GSTP4 信号发生器, Tacussel PRT20–2X 恒电位仪, 美国 Nicolet Nic 数字存储示波器和法国 SEFRAM TGM–164 X–Y 记录仪来完成。

2 结果和讨论

2.1 Ta⁵⁺的电还原反应机理

图 2 是扫描电位窗口为 +1.0 ~ -1.7 V 范围的循环伏安图。在电位 E 约为 -0.5 V 处有一明显的阴极峰, 相应地在 +0.1 V 处有一阳极峰; 曲线左端出现的阴极波为碱金属还原反

应, 右端大约在 +1.0 V 和 +0.3 V 处的阳极和阴极过程是钼研究电极的溶解和析出过程。根据电位窗口为 +0.4 V 及 -0.6 V 时不同扫描速度下的循环伏安图(略)提取的数据归纳于表 1。从表 1 可见, 阴极峰电位 E_p^c 以及电流函数 $I_p/V^{1/2}$ 基本上不随电位扫描速度而改变。用镍片为阴极在 -0.5 V 恒电位下电解后的产物经 X-射线衍射分析为金属钽。从这些结果可初步认为 Ta⁵⁺ 的电还原为可逆的一步五电子放电过程。

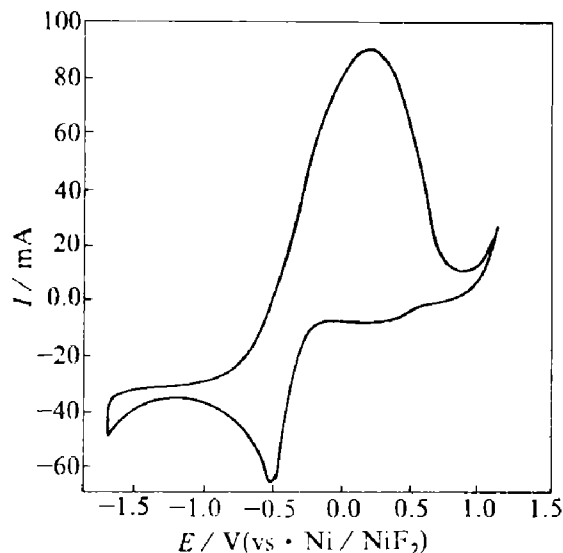


图 2 NaCl-KCl-K₂TaF₇ 的循环伏安图

(720 $^{\circ}\text{C}$: $C_{\text{K}_2\text{TaF}_7}^0 = 8 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$;

扫描速度 $V = 0.3\text{ V/s}$; $A = 0.6\text{ cm}^2$)

恒电流暂态实验的结果与循环伏安实验结果是一致的, 其计时电位曲线(图略), 表现出仅有一个波, 说明是一步反应。同上, 由不同条件下所得计时电位曲线上提取的数据可归纳于表 2。电流换向阶跃实验(图略)表明, 正向和反向过渡时间之比 t_f/t_b 接近于 1, 说明电极反应产物为不溶的。

总之, 从以上循环伏安和计时电位实验初步认为, 五价钽离子在该熔体中的电还原为一步五电子可逆过程: $\text{Ta}^{5+} + 5e \rightleftharpoons \text{Ta}(\text{可逆})$

2.2 Ta⁵⁺在NaCl-KCl-K₂TaF₇熔体中的扩散系数

熔体中离子的扩散系数是重要的动力学参

表1 循环伏安法的测试结果

扫描速度 V/Vs^{-1}	阴极峰电位 E_p^c/V	阴极峰电流 I_p^c/A	电流函数 $I_p^c/V^{1/2}$	扩散系数 $D_{Ta}/\times 10^{-5}cm^2s^{-1}$
0.1	0.49	0.0135	0.043	1.25
0.2	0.50	0.0190	0.043	1.11
0.5	0.50	0.0295	0.042	1.09
$D = 1.15 \times 10^{-5} \pm 10\%$				

数。然而,测定Ta离子在熔体中扩散系数的工作还不多。目前查到的仅有三篇(见表3)。其系数相差较大,因此进一步研究和测定钽离子在熔盐中的扩散很有必要。本文采用循环伏安,计时电流和计时电位三种方法进行了测定。对于循环伏安法当电极上的电化学反应为可逆的并且反应产物为固相时,循环伏安曲线遵循如下方程^[12]

$$I_p^c = 0.611 \frac{(nF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} AD_{Ta}^{1/2} V^{1/2} C^0 \quad (1)$$

式中 I_p^c 为阴极峰电流; n 为电子转移数; F 为法拉第常数; T 为绝对温度; A 为电极面积; D_{Ta} 为 Ta^{5+} 的扩散系数; V 为扫描速度; C^0 为 Ta^{5+} 浓度。

用表1数据按式(1)可算出 D_{Ta} , 其值列于表1最后一项, 三次实验的平均值为 $D_{Ta} = 1.15 \times 10^{-5} \pm 10\% cm^2/s$ 。

对于计时电位法则可采用经典的 Sand 方程来计算扩散系数(见表2)

$$\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2} D_{Ta}^{1/2} A C^0}{2I} \quad (2)$$

式中 τ 为过渡时间; π 为圆周率; I 为电流; 其他符号意义同前。当离子浓度变化不大时其浓度对扩散系数值影响甚小, 故用不同浓度时的测定值求取平均值 $D_{Ta} = 1.10 \times 10^{-5} \pm 15\% cm^2/s$ 。

恒电位暂态实验是在 $720^\circ C$, $C_{K_2TaF_7}^0 = 2 \times 10^{-4} mol/L$ 和 $400 mV$ 恒定的过电位下进行的, 得到的计时电流曲线绘于图3。该曲线符合 Cottrell 方程

$$I = \frac{nFAD_{Ta}^{1/2} C^0}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3)$$

式中 t 为时间, 其他符号意义同前。

用图3曲线的初始段作 $I-t^{-1/2}$ 关系图, 得到一直线, 其斜率为 $nFAD_{Ta}^{1/2} \pi^{1/2} C^0$ (见图4), 进而可计算出扩散系数 $D_{Ta} = 1.15 \times 10^{-5} cm^2/s$ 。

综上所述, 本文采用三种方法测定的 Ta^{5+} 扩散系数吻合得相当好, 这充分说明我们的结果是比较可靠的。

本文所测的扩散系数值与表3中文献[2]的数据相近。这可能是由于两种熔体中钽络合离子的结构相似之故。按文献[1]提出的钽络离子在氟氯化物熔体中动态平衡的顺序 $TaF_6^- \xrightleftharpoons{F^-} TaF_7^{2-} \xrightleftharpoons{Cl^-} TaF_7Cl^{3-} \xrightleftharpoons{F^-} TaF_8^{3-}$ (4) 在本实验的熔体中主要应以 TaF_7Cl^{3-} 形态的络离子存在。表3中文献[3]的数据看来有些偏低, 这可能与下面将要讨论的熔体中少量氧离子的干扰有关。

2.3 氧离子对电极过程的干扰

实验中发现, 当熔盐脱水不完全, 即熔体

表2 计时电位法的测试结果

恒电流密度 $i/A \cdot cm^{-2}$	过渡时间 τ/s	$i\tau^{1/2}$	扩散系数 D_{Ta} $/\times 10^{-5}cm^2 \cdot s^{-1}$
$C^0 = 4.4 \times 10^{-5} mol/L$			
0.0637	0.900	0.060	1.03
0.0796	0.590	0.059	1.06
0.1115	0.279	0.059	0.98
0.1752	0.127	0.062	1.10
0.2550	0.067	0.060	1.23
$C^0 = 8 \times 10^{-5} mol/L$			
0.1100	1.000	0.110	1.03
0.1400	0.630	0.111	1.06
0.2000	0.300	0.110	1.03
0.2800	0.160	0.112	1.07
0.3900	0.082	0.112	1.07
$C^0 = 2 \times 10^{-4} mol/L$			
0.3300	0.829	0.300	1.29
0.8900	0.108	0.293	1.12

* $D_{Ta} = 1.1 \times 10^{-5} \pm 15\%$

表 3 钽离子在熔体中的扩散系数

熔盐体系	温度,℃ ℃	扩散系数 × 10 ⁻⁵ ,cm ² /s	测试方法 文献
Flinak-K ₂ TaF ₇	750	1.500	计时电位法 [2]
	720	1.33*	
同上	560	0.017	循环伏安法 [3]
	660	0.067	
	800	0.280	
LiCl-KCl-TaCl ₄	500	9.000	计时电位法 [11]
	600	25.000	
	675	46.000	

* 该值为文献[2]中 D₀ 对 1/T 关系图的外 extrapolation 结果。

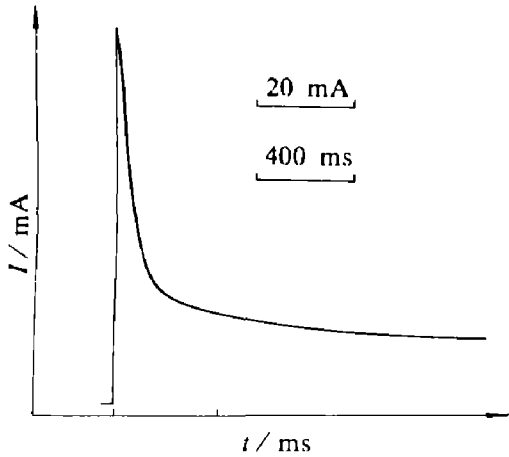


图 3 在 NaCl-KCl-K₂TaF₇ 熔体中 Mo 电极上的计时电流曲线
(720℃; C_{K₂TaF₇}⁰ = 2 × 10⁻⁴ mol/L;
η = 400 mv; A = 0.5 cm²)

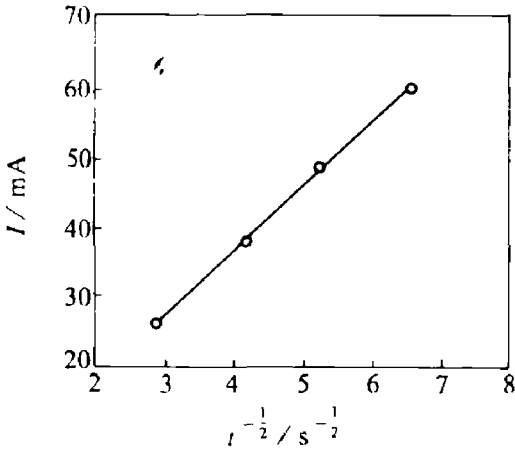


图 4 I-t^{-1/2} 关系曲线
(取自图 3 数据)

中含有少量的氧离子时, 循环伏安图上除了原来 Ta⁵⁺ 放电波(-0.5 V 左右处)外, 在该波的起始位置和电位为-0.77 V 左右处又出现了附加的两个波(见图 5)。同样, 在计时电位曲线上也观察到 2~3 个波(图略)。图 6 是扫描电位窗口缩小到+0.25~-0.55 V 时的循环伏安图。这时可以清楚地观察第一个波的情况。由图可见, 阴极峰与 Ta⁵⁺ 的放电波重叠, 但阴极电流的变化很陡, 说明放电的电子数很大, 阴、阳极峰电位均不随扫描速度而改变, 显示出电极反应的可逆性。由图 6 还可看出反向扫描时出现形核现象所特有的正向滞环。根据 E_p-E_{p/2}= -0.77 RT/nF 关系式可估算出 n=4.8, 很接近 5, 故可认为该反应也是个一步五电子的可逆反应。我们认为这一电化学反应以及电位为-0.77 V 处的阴极波均为含氧的氟钽络离子的电还原反应。在-0.75 V 处恒电位下电解, 其产物为金属钽与黑色沉积物的混合物。X-射线衍射图上出现了复杂的谱线(见图 7), 目前还难于定性, 有待于进一步研究。

结合(4)式, 我们认为含氧络合离子的形态可能是 TaOCl_xF_y²⁻, z=x+y-3。文献[13]曾在相近的熔体 KCl-KF 中用红外光谱证实了有 TaOF₆³⁻ 形态络离子存在。Konstantinov 等人^[9]也通过电化学研究证实, 在 KCl-KF-K₂TaF₇ 熔体中加入 Ta₂O₅ 后循环伏安图

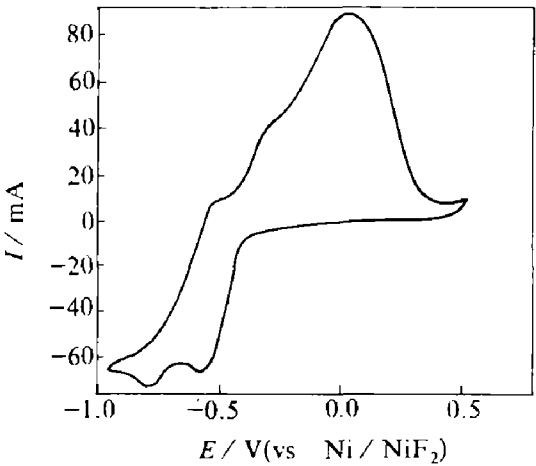


图 5 当脱水不完全时 NaCl-KCl-K₂TaF₇ 体系的循环伏安图

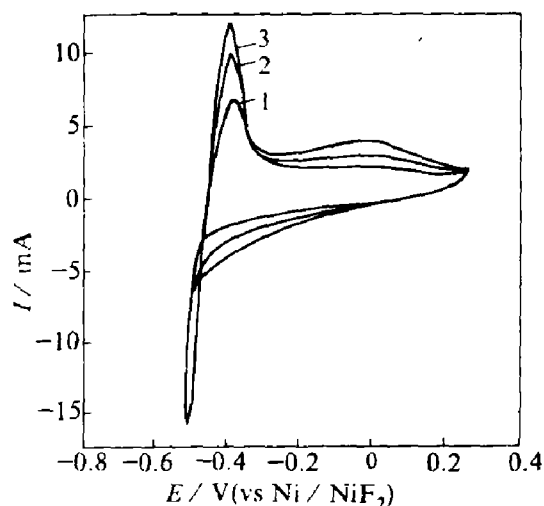


图6 电位窗口为+0.25, -0.55 V时的循环伏安图

1—0.3 V/s; 2—0.5 V/s; 3—0.7 V/s

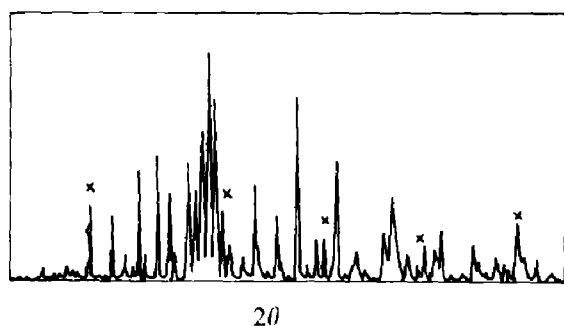
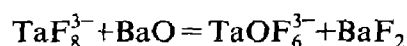


图7 熔体含少量氧离子时在-0.75 V电解产物的X-射线衍射图
(图中, X为金属钽的衍射线)

上有 TaOF_6^{3-} 和 $\text{TaO}_2\text{F}_4^{3-}$ 离子的放电峰出现, 它们均比 Ta^{5+} 的放电电位负, 相互之间均约相差 0.2 V 左右。

为了进一步探讨含氧络离子在电还原过程中的行为, 我们向含少量氧离子的 $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 熔体中加入大于熔体中氟离子摩尔数的 NaF , 使熔体中钽络合离子转变为 TaF_8^{3-} 形态。这时的循环伏安图上只观察到两个波(图略), 其波形近似于图5中第二和第三个阴极波, 但波峰电位均向负方向偏移了 0.25 V。以后我们又向熔体中分三次等量加入, 按下式生成 TaOF_6^{3-} 离子等摩尔比例的 BaO



其循环伏安图示于图8。由图可见, 随着 BaO 的加入, TaF_8^{3-} 络离子的阴极还原峰逐渐减少, 至等摩尔数时即熔体内全部的 TaF_8^{3-} 转变为 TaOF_6^{3-} 后 TaF_8^{3-} 的放电峰完全消失(见图8-c)。

综上分析和讨论可以看出, 钽的氟氯化物熔体中少量甚至微量的含氧络合物杂质对钽还原的电极过程有较大的干扰作用, 而氧离子杂质又是熔体中经常遇到又不易清除的物质。因此, 这也可能是造成过去一些学者^[7, 8]误认为在 $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 熔体中钽的电还原分两步进行的原因。

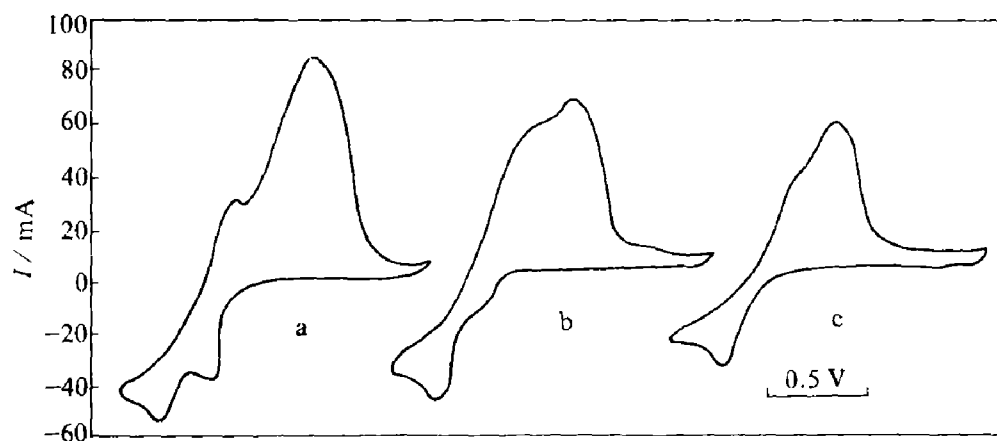


图8 $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{TaF}_7$ 熔体中加入 BaO 后的循环伏安图

(a, b, c 分别表示第一, 第二和第三次加入 BaO 后的曲线, 电位窗 0, -1.2 V)

3 结论

(1) 用暂态技术对钽电还原的机理研究表明, Ta^{5+} 在该盐系中的电还原反应为可逆的一步五电子过程, $\text{Ta}^{5+} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ta}$ (可逆);

(2) 用循环伏安、计时电位和计时电流三种暂态技术测出的 Ta^{5+} 在 $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{TaF}_7$ 熔体中的扩散系数, 分别为 1.15×10^{-5} 、 1.10×10^{-5} 和 $1.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。三者吻合良好, 说明测试结果有较高的可靠性;

(3) 熔体内少量的氧杂质对电极过程有较大的干扰, 在不含氧的 $\text{TaF}_7\text{Cl}^{3-}$ 络合离子还原电位附近有 $\text{TaOCl}_x\text{F}_y^{z-}$ 络合离子的放电过程, 这也是容易造成错误地判断钽的电还原反应步骤的重要原因。

致 谢

对法国科研中心给此项研究的经费资助深表感谢。

参考文献

- 1 Inman D, White S H. Molten Salt Electrolysis in Metal Production. London: IMM (1977) 55.
- 2 Mellors G W, Senderoff S., Reinhart W I. J. Electrochem Soc., 1965, 112: 840.
- 3 Taxil P, Mahenc J. J. Appl. Electrochem., 1987, 17: 261.
- 4 李国勋, 李凡超. 稀有金属, 1987, 11: 331.
- 5 Picard G, Ferry D, Bocage P. Rapport d'Activite' PIRSEM, vol III. CNRS, France, 1988, 235.
- 6 баймаков А Н, Кузнецов, Лоляков И Г, Стангрит Л Т. Электрoхимия, 1985, 21: 541.
- 7 Drossbach P, Petric F. Z. Electrochem., 1957, 61: 410.
- 8 Эфрос Э Д, лантратов М ф. ЖПХ, 1965, 38: 2659.
- 9 Konstantinov V I, Polyakov E G, Strangrit P T. Electrochim. Acta, 1978, 23: 713.
- 10 李国勋, Barhoun A, Lantelme F, Chemla M. 稀有金属, 1991, 15: 213.
- 11 Suzuki T, Electrochim. Acta, 1970, 15: 303.
- 12 Richard S. Anal. Chem. 1964, 36: 706.
- 13 Амосов, В М, Изв ВУЗ. Цветная Металлургия 1965, 1: 110.