

钼在 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体中的电还原^①

李国勋^② 范德芳^③

(北京有色金属研究总院)

摘 要

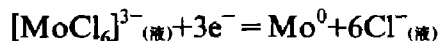
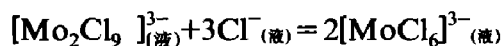
本文用线性电位扫描, 循环伏安和计时电位等方法研究了钼在 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体中的电还原机理。发现电还原反应分两步进行: 第一步为准可逆反应, 第二步为可逆反应。在 815°C 时用循环伏安法测得的 Mo^{6+} 扩散系数为 $1.99 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, 用计时电位法测得的为 $2.25 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

关键词: 钼, $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体, 电还原

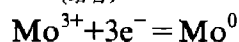
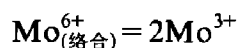
1 前 言

曾在如下熔体中进行过钼镀层研究: 氯化物^[1], 氟化物^[2-5], 氧化物^[6-8], 氟氧化物^[9-12], 氯氧化物^[13-17]。质量最佳的镀层是在 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体中获得的^[10-12], 该熔体具有较宽的获取优质镀层的电流密度范围。

尽管有钼电镀工艺方面的研究工作, 但在钼电还原机理方面的报道还很少见。Senderoff 等人用计时电位法曾分别在 $\text{KCl-LiCl-K}_2\text{MoC}_6$ ^[18] 和 KF-LiF-NaF-MoF_6 ^[19] 熔体中研究过钼的 electrochemical 行为。他们认为在上述熔体中的钼离子为三价。在氯化物熔体中的还原反应为



在 800°C 时该反应是可逆的, 但在氟化物体系中 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 区间为不可逆还原反应。Inman 等人^[20] 研究了钼在 760°C KCl-NaCl 熔体中的电还原过程, 发现在电荷转移前有先行化学反应



综上所述, 研究 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体中的电还原过程有较大的实际意义。

2 实验方法

实验是在组成为 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (72-25-3 mol%) 的熔体中进行的。试料装于石墨坩埚内, 它本身也是测试时的辅助电极。盛有熔体的石墨坩埚则放在一个密封的不锈钢罐中加热并由控温仪将温度控制在 $815 \pm 2^\circ\text{C}$ 。测试是在流动的氩气氛中进行的。研究电极和参考电极分别为直径 1 mm 的铂丝和钼丝。

实验用的试剂均为分析纯, 无水 KF 是用 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水而成的。首先在 80°C 左右缓慢加热烘干吸附的水分, 然后在 200°C 下真空烘焙 20 h 脱去结晶水。 K_2MoO_4 是将 MoO_3 溶于 KOH 溶液, 再将反应所得产物 K_2MoO_4 进行洗涤和在 200°C 真空下烘干而成。

将 KF 和 K_2MoO_4 与 B_2O_3 粉混匀, 然后

①本文为国家自然科学基金资助项目, 于 1991 年 11 月 3 日收到

②教授级高工; ③硕士

装入石墨坩埚并放入不锈钢密封罐中抽真空, 250°C 下保温 10 h, 500°C 下保温 2 h。以后再充入氩气(保持较小的流动速度)并继续加热到实验温度 $815 \pm 2^\circ\text{C}$ 。熔盐在此温度下进行预电解处理, 使残余电流进一步降低。预电解的阴极电流密度为 2.5 mA/cm^2 , 电解时间约 12 h。

3 实验结果和讨论

3.1 线性电位扫描法和循环伏按法

$\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (钼离子浓度 $C_{\text{Mo}} = 8.33 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) 熔体在 815°C , 铂电极上的线性扫描伏安图和循环伏安图分别示于图 1 和图 2, 图 1 的一些参数归纳于表 1。

表 1 线性电位扫描法的测定结果

v mV/s	E_{pc} mV	$E_{\text{p}/2}$ mV	I_{pc} A/cm^2	$I_{\text{pc}}/v^{1/2}$
147	-255	-89	1.74	0.14
200	-250	-93	1.93	0.14
250	-250	-95	2.14	0.14
300	-250	-99	2.32	0.14
350	-250	-100	2.48	0.13
400	-245	-102	2.62	0.13

* 表中 v 为扫描速度; E_{pc} 为阴极峰电位; $E_{\text{p}/2}$ 为阴极半峰电位; I_{pc} 为阴极峰电流密度; $I_{\text{pc}}/v^{1/2}$ 为电流函数

由图 2 可见, 在电位为 -0.25V (对 Mo 参比电极处有一明显阴极波对应着 0.16V 处的阳极波, 而且阳极峰电流密度大于阴极峰电流密度, 预示着电化学反应产物为不溶解的。用铂片作阴极, 在 -0.2V 恒电位下进行电解, 发现在铂片上有一层平整的金属镀层, 经 X 射线分析证明为金属钼。在实验中还观察到侵入熔体内不带电的钼参比电极并未遭到腐蚀。这说明熔体中高价钼离子 Mo^{6+} 并未与金属钼进行歧化反应使熔体中产生低价钼离子。因此, 熔体中钼离子的价态应该为 6。Koyama 等人^[11] 在该熔体中进行镀钼的工艺实验中也得到了类似的结果, 电镀时的电流效率可达 95% 以

上。因而, 当假定电效为 100% 时, 用本实验电解后的阴极增重计算出的钼离子阴极放电, 电子数也为 6。由以上讨论, 钼的阴极电还原过程似乎是 Mo^{6+} 一次放电的简单还原过程。

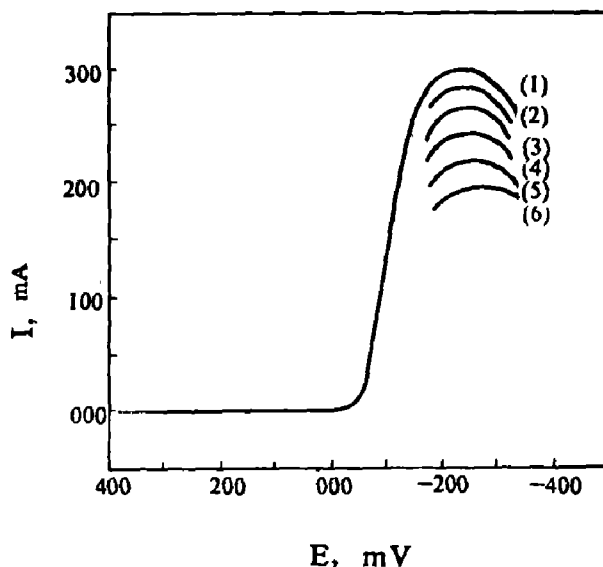


图 1 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体的线性扫描伏安图

研究电极面积 $A = 0.15 \text{ cm}^2$; 电位扫描速度: 400(1); 350(2); 300(3); 250(4); 200(5); 147(6) mV/s

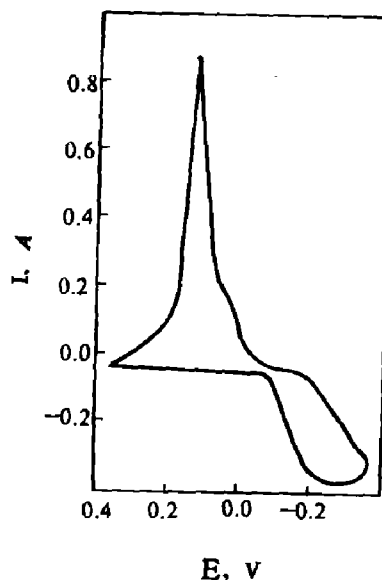
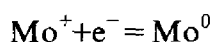
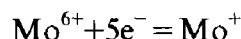


图 2 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_4$ 熔体的循环伏安图

研究电极面积 $A = 0.15 \text{ cm}^2$; 电位扫描速度为 200 mV/s

但是将图 1 的曲线进行卷积积分^[22]处理后, 发现 $\ln(I_{\text{cl}} - I_{\text{ct}}) - E$ 关系曲线接近于两条相交的直线, 其交点约在 -100 mV 处 (见图 3), 而且约在 -200 mV 处相交。这就说明 Mo^{6+} 的还原并非简单的电还原步骤。由电位为 -0.05

~-0.10V 之间线段的斜率可以算出阴极还原反应的电子数为 5.2, 接近于 5 电子。已知总电子数为 6, 所以第二步反应的电子数为 1。因此钼在本实验所研究的体系中应是如下分步反应



为证实此种分步反应, 研究中采用了小幅度扫描的循环伏安法。图 4 给出了阴极极化电位变化较小情况下的循环伏安谱图。

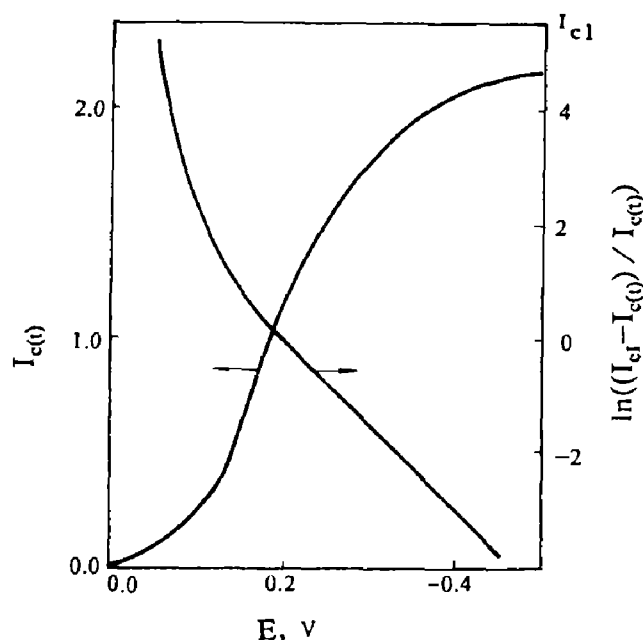


图 3 卷积处理后 $I_{c(t)}$ 和 $\ln(I_{cl} - I_{c(t)}) / I_{c(t)}$ 与 E 的关系

($I(t)$ 为卷积形式的电流; I_{cl} 为卷积形式的极限电流)

由图 4 可清楚的看出两个电还原过程。第一个反应发生在 -45mV 左右的阴极电位处(图 4-b), 相应的阳极峰电位大约为 100mV。随着阴极化的增大, 大约在 40mV 处出现第二个阳极波(图 4-c), 然而第二个阴极波与第一个重合。这意味着两个分步反应的标准还原电位很接近。进一步增加扫描电位幅度时第二个阳极波峰增高并与第一个波靠拢, 逐步合并为一个波(图 4-d)。这时循环伏安图谱将过渡到图 2 的形状。

关于分步反应的可逆性可由图 1, 图 2 和表 1 给出的数据进行判断。由这些数据可见, 代表第二步反应阴极峰电位 E_{pc} 和电流函数

$I_{pc} / v^{1/2}$ 均与电位扫描速度无关, 从而可认为第二步反应为可逆的。由于两个分步反应重合, 因而看不出第一步反应的峰电位, 但考虑到第一步反应为多电子放电, 峰形很陡故大致可从图 1 曲线的半峰电位随扫描速度的变化来判断其可逆性。由表 1 数据可见, $E_{p/2}$ 随扫描速度的增加有些向负方向移动, 说明第二步反应的可逆性稍差, 故可以认为是准可逆的。

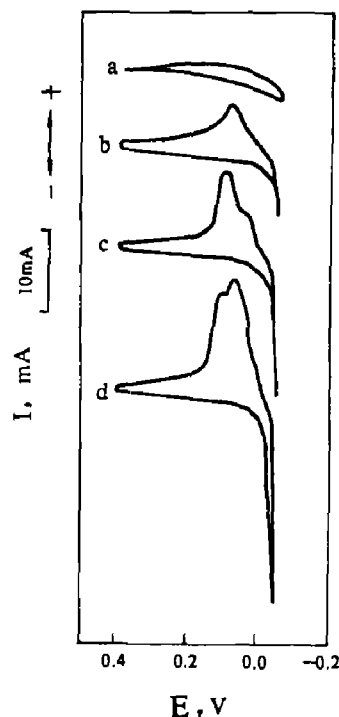


图 4 小幅度电位扫描的循环伏安图

根据卷积处理时推出的方程(1), 可以算出六价钼离子的扩散系数 $D = 1.99 \times 10^{-5} \text{cm}^2 / \text{s}$ 。

$$I_{cl} = nFD^{1/2}C^0 \quad (1)$$

式中 $I_{cl} = 2.15$ (取自图 3);

C^0 —熔体中的钼离子浓度 ($8.33 \times 10^{-4} \text{mol} / \text{cm}^3$)

F—法拉第常数

3.2 计时电位法

计时电位法实验是在恒电流密度变化在 $1.96-3.00 \text{A} / \text{cm}^2$ 范围内进行的。图 5 和图 6 示出了典型的阴极和阴阳极计时电位曲线。阴极计时电位的测试结果汇总于表 2。从图 5 和表 2 数据可清楚看出, $it^{1/2}$ 值在不同恒电流

条件下有微小变化(此处 τ 为过渡时间)。从图6可看出阴阳极的过渡时间相等, 即 $\tau_c = \tau_a$, 表明阴极析出的固相产物是不溶解的。此外, 阴阳极的阶跃电位有所不同, 结合 $i\tau^{1/2}$ 值的微小变化, 我们认为这均与第一步分步反应的一些不可逆性有关。

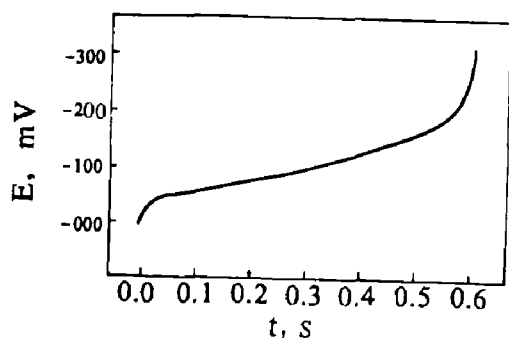


图5 阴极计时电位曲线

阴极面积 $A = 0.15\text{cm}^2$; 电流 $I = 406\text{mA}$

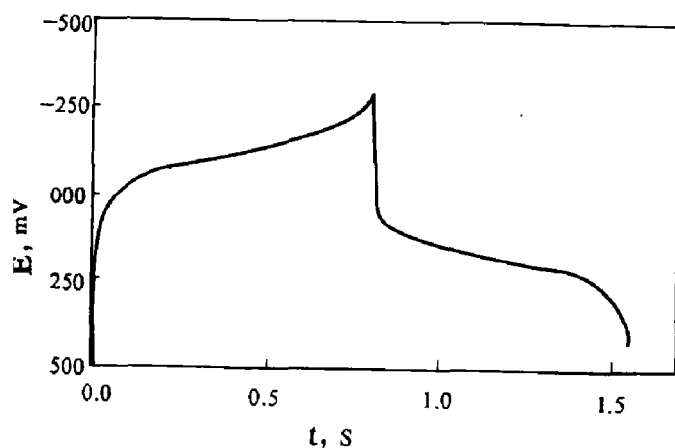


图6 阴阳极计时电位曲线

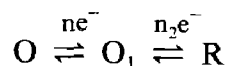
阴极面积 $A = 0.15\text{cm}^2$; 电流 $I_c = I_a = 31\text{mA}$

表2 计时电位法测试结果

$i, \text{A/cm}^2$	1.96	2.22	2.31	2.64	3.00
τ, s	1.15	0.84	0.77	0.56	0.44
$i\tau^{1/2}$	2.08	2.04	2.03	1.98	1.99
$D \times 10^5, \text{cm}^2/\text{s}$	2.37	2.28	2.26	2.15	2.17

* 扩散系数的平均值 $D = 2.55 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$

已经证明, 对于一个连续电荷传递反应



如果它的两个分步反应的标准电位足够接近(正如本实验的情况), 则在计时电位曲线上仅能观察到一个波。这时 Sand 方程可表示

如下^[23]

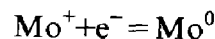
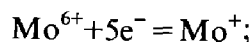
$$i\tau^{1/2} = (n_1 + n_2)F\pi^{1/2}D^{1/2}C^0/2 \quad (2)$$

式中 n_1 和 n_2 分别为分步反应 1 和 2 的电子数。在本实验中 $n_1 + n_2 = 6$ 。利用方程(2)和表2数据, 计算了不同实验条件下的 Mo^{6+} 的扩散系数值并列于表2中, 其平均值为 $2.25 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 与用循环伏安法测得的扩散系数值基本吻合。这表明本实验所测 Mo^{6+} 的扩散系数是可靠的。

4 结论

1 在含有金属钼的 $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ 熔体中, 钼离子的价态仍然为六价。

2 钼在该熔体中 815°C 时的电还原为连续电荷传递反应, 其过程分为两步进行:



3 用不同方法测得 Mo^{6+} 的扩散系数为 $1.99 \sim 2.25 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ 。

参考文献

1. Senderoff S, Brenner A. J. Electrochem. Soc., 1954, 101, 16
2. Senderoff S. Met. Rev., 1966, 11, 97
3. Mellors G W, Senderoff S. U. S. Pat. 688546
4. Suri A K, Bose D K. Met. Trans. 1974, 5451
5. Suri A K, Grupt C K. Met. trans. 1975, 6, 453
6. McCawley Frank X, Wycle Charlie. J. Electrochem Soc., 1969, 166, 1208
7. Барабошкин А Н. Физическая Химия и Электрохимия Расплавленных Солей и Твердых Электролитов. 1979, 2, 3
8. Барабошкин А Н, и др. Защита Металлов. 1981, 17, 371
9. Merganlt P. Compt. Rend. 1955, 241, 1755
10. Koyama K. et al. Trans. J. I. M., 1984, 25, 265
11. Koyama K, et al. trans. J. I. M., 1984, 25, 804
12. Koyama K, et al. Trans. J. I. M., 1985, 26, 198
13. Heinen H J, Zadra J B. U. S. Bureau Mines Report

-
- | | |
|---|--|
| 1961: 5797 | 114: 56 |
| 14. Hrinen H J, zadra J B. U. S. Bureau Mines Report
1964: 6444 | 19. Senderoff S. Meller G W. J. Electrochem. 1967, 114:
586 |
| 15. Khlebnikov I, Nadolskii A P. Met. Volframa Molibdena
Niobiya. 1967: 163 | 20. Inmam D, <i>et al.</i> J. Electroanal. Chem.. 1971, 29: 134 |
| 16. Барабошкин А Н, и др. Научные Труды Института
Электрохимии Уф АН СССР Свердловск. Выл.
1970, 15: 51 | 21. Ye Shangyun, Li Guoxun, Rare Metals. 1991: 10,
(1): 15 |
| 17. Шадосая В Л, и др. Электрохимия. 1976, 12: 1723 | 22. Bard ALlen J, <i>et al.</i> Electrochemical Methods. John
Wiley Sons, Inc.1980, 237 |
| 18. Senderoff S, Meller G W, J. Electrochem. Soc.. 1967, | 23. 田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984,
164 |
-