

氯化物熔体中钬离子在铁电极上的电还原^①

杨绮琴* 刘冠昆 苏育志^②

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 用循环伏安、恒电位断电、电位阶跃、X射线衍射和电子探针研究了Ho(III)在氯化物熔体中铁电极上还原的电极过程及表面合金层的物相。Ho(III)在铁电极上还原,首先形成多种钬和铁的金属间化合物,然后才析出金属钬,电荷转移是可逆的。测定了Ho-Fe体系四个金属间化合物的生成自由能、Ho在合金化阴极中的扩散系数及扩散活化能。

关键词 Ho(III)的电还原, KCl-HoCl₃, Ho-Fe合金, 生成自由能, 扩散系数

钬是原子序数为67的中重稀土元素,能与有色金属、黑色金属形成许多合金。钬合金具有不少特殊性能,可用于制作磁性、磁光、磁致伸缩、超导等功能材料。为节省钬的用量,制取表面合金层,更利于钬合金的推广应用。熔盐电解是制取稀土金属及其合金的重要方法之一,但在这方面对钬及其合金的研究却十分缺乏。本文研究钬离子于氯化物熔体中在铁电极上还原的电极过程和阴极合金化,测定有关的物理化学参数。

1 实 验

Ho₂O₃ (99.99%)与NH₄Cl(AR)在300℃下反应,转化为HoCl₃。KCl(AR)在石英电解槽中400℃下真空脱水、升温熔融,达到预定温度,便可进行空白或加入HoCl₃的电化学测量。所有测量均在氩气氛下进行。

研究电极为铁或钨(纯度>99%),辅助电极为光谱纯石墨,参比电极为Ag/AgCl(10 mol%), NaCl-KCl。所有被测电位均按文献[1],换算为相对于氯电极的数值。

用HDV-7B晶体管恒电位仪, DCD-3低频超低频函数发生器和3086XY函数记录仪测定循环伏安曲线、恒电位电解断电后的电位-时间曲线、电位阶跃下的电流-时间曲线。经校正的EU-2热电偶置于电炉中,通过WT-722温度调节器和KG-6A可控硅功率单元实现温度控制。

用EDTA络合滴定法分析熔体中HoCl₃的浓度,用X射线能谱、电子探针及X射线衍射法分析电极表面产物的成分及物相。

① 本文1994-06-01收到,1994-08-05收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

② 现在广州师范学院

2 结果和讨论

2.1 循环伏安曲线

图1a是钨电极在820℃的KCl熔体中的循环伏安曲线,从图可知钾的析出电位为-3.14 V. 往熔体加入HoCl₃后,测得的循环伏安曲线如图1b所示. 在析出钾前出现一个阴极波,起波于-3.02 V,这是钬析出引起的.

铁电极在872℃的KCl-HoCl₃熔体中的循环伏安曲线见图2(a),5个阴极波依次起波于-2.63、-2.71、-2.80、-2.89、-3.01 V. 与图1b对比,可知最后的阴极波是析出钬引起的.

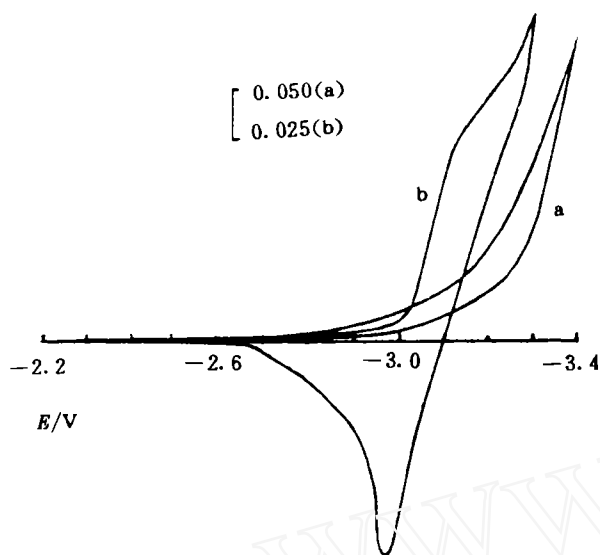


图1 钨电极(0.31 cm²)在氯化物熔体中的循环伏安曲线
820℃, 60 mV·s⁻¹
(a) KCl; (b) KCl-HoCl₃(2.44 mol %)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of W electrode (0.31 cm²) in chlorides melt

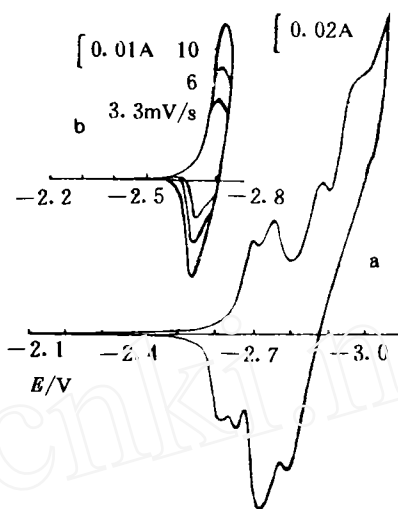


图2 (a) 铁电极(0.36 cm²)在872℃的KCl-HoCl₃(2.84 mol %)的循环伏安曲线(10 mV·s⁻¹)
(b) (a)的第1阴极波

Fig. 2 (a) Cyclic voltammogram of Fe electrode (0.36 cm²) in KCl-HoCl₃(2.84 mol %) at 872 °C (10 mV·s⁻¹)
(b) The 1st cathodic wave of (a)

对图2a第1阴极波作 $E \sim \lg[(I_p - I)/I]$ 图,得一直线(图3),由直线斜率 m ,按 $m = 1.72 RT/nF$ ^[2],求得电子转移数 n 为3.2. 不同扫描速度下的第1阴极波如图2b所示,从图可见阴极峰电位、阳极峰电位均不随扫描速度而变. 由图获得阳极峰电位与阴极峰电位之差为 0.073 ± 0.002 V,按 $\Delta E_p = 2.3 RT/nF$ ^[3]求出 $n = 3.1$,上述结果表明还原产物可溶,电荷转移可逆. 由于 n 为3,故Ho(III)不会分步还原,而可能形成合金,且有明显的去极化作用^[4].

根据Ho-Fe相图,Ho与Fe共可形成Ho₂Fe₁₇、Ho₆Fe₂₃、HoFe₃、HoFe₂四个金属间化合物^[5]. 图2a前四个阴极波可能依次表征Ho₂Fe₁₇、Ho₆Fe₂₃、HoFe₃、HoFe₂的形成.

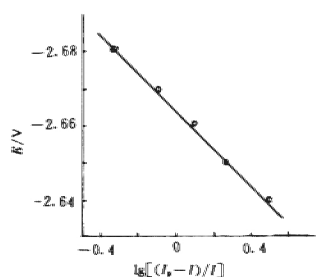


图3 图2a第1阴极峰的 $E \sim \lg[(I_s - I)/I]$
Fig. 3 $E \sim \lg[(I_s - I)/I]$ of the 1st peak in Fig. 2a

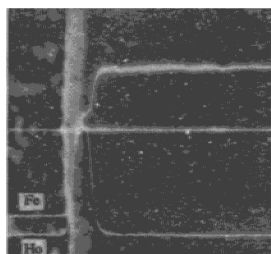


图4 铁电极在-2.69 V下电解后表面层成分的线分布
Fig. 4 Line distribution of surface layer component of Fe electrode electrolysed at -2.69 V

2.2 电极产物的物相分析

由于尚缺乏 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 的X射线衍射标准数据,今对图2a第1阴极波的产物,采用X射线能谱及电子探针方法分析物相。铁电极在 KCl-HoCl_2 熔体中-2.69 V下恒电位电解后,除去表面盐份进行X射线能谱分析。表面层含10.3 at% Ho, 89.7 at% Fe,与 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 中的原子百分数(10.5 at% Ho, 89.5 at% Fe)相符。同上条件电解后铁电极表面,用电子探针测得表面层成分的深度分布如图4所示。从Fe的线分布得知表面层含27.1 wt%(11.1 at%)Ho, 72.9 wt%(88.9 at%)Fe。又从Ho的线分布得知表面合金层的厚度约为4 μm 。上述二种方法均证实第1阴极波的产物为 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 。

铁电极在-2.74 V下恒电位电解后,除去表面盐份,进行X射线衍射分析,所得数据列于表1。可确定第2阴极波的产物为 $\text{Ho}_4\text{Fe}_{23}$ 。

表1 铁电极在-2.74 V下电解的产物的X射线衍射数据

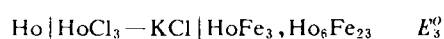
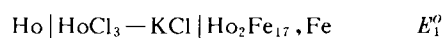
Tab. 1 X-ray diffraction data of product of Fe electrode electrolysed at -2.74 V

测量数据		$\text{Ho}_4\text{Fe}_{23}$ 的标准数据		测量数据		$\text{Ho}_4\text{Fe}_{23}$ 的标准数据	
$d(\text{nm})$	I/I_1	$d(\text{nm})$	I/I_1	$d(\text{nm})$	I/I_1	$d(\text{nm})$	I/I_1
0.348	10	0.345	50	0.203	100	0.203	30, ($\alpha\text{-Fe}$)
0.266	6	0.268	10	0.171	6	0.169	50
0.247	20	0.245	50	0.157	9	0.157	50
0.233	26	0.231	20	0.141	11	0.142	50
0.214	15	0.212	100	0.117	70		($\alpha\text{-Fe}$)

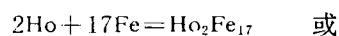
由循环伏安曲线,恒电位电解产物的分析以及Ho-Fe体系相图,确定了Ho(Ⅲ)在氯化物熔体中铁电极上还原,依次形成 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ 、 HoFe_3 、 HoFe_2 ,最后析出钬,电荷转移是可逆的。

2.3 恒电位电解断电后的电位-时间曲线

铁电极在800℃(1073 K)的KCl-HoCl₃熔体中,在-3.13 V下恒电位电解,断电后的电位-时间曲线如图5所示。在-3.03、-2.92、-2.83、-2.73、-2.68 V出现5个台阶,依次相应于Ho、 HoFe_2 、 HoFe_3 、 $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ 、 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 。金属间化合物台阶的出现是电极表面沉积的Ho向铁电极内扩散的结果。电位最负的台阶(第5台阶)与其余台阶之间的电位差相应于下列电池的电动势。



相应的电池反应为



由于反应物及产物均为固相,所以各反应的自由能变化均为 $\Delta_f G_m^0$ 。对反应(1), $\Delta_f G_{m,1}^0$ 为 $\text{HoFe}_{17/2}$ 的标准生成自由能,即 $\Delta_f G_{m,1}^0 = -3FE_1^0$,求出 $\Delta_f G_{m,1}^0$,再由各反应的 $\Delta_f G_m^0$ 和 E^0 ,便可算出其余金属间化合物的生成自由能,计算结果列于表2。

2.4 电位阶跃下的电流-时间曲线

图6是铁电极在812℃(1085 K)的KCl-HoCl₃熔体中,从静止电位阶跃到-2.69 V时的电流-时间曲线,在该电位下电极上能生成 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 。根据我们推导的公式^[6]

$$D = (Q_e M / znFA\rho)^2 / 2\tau$$

即可利用图6的电流-时间曲线计算Ho在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 相中扩散的扩散系数。上式中, M 、 ρ 为金属间化合物的分子量、密度, x 、 n 为形成金属间化合物反应: $xm_1^{n+} + xne + ym_2 = m_1x m_2y$ 中的系数;对 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, $x=2$, $n=3$, F 为法拉第常数, A 为电极表面积, Q_e 为达到稳态时生成金属间化合物所

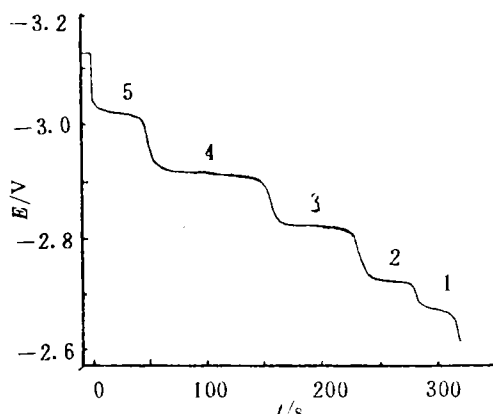


图5 铁电极在800℃的KCl-HoCl₃中-3.13 V下电解断电后的电位-时间曲线

Fig. 5 Open circuit potential-time curve of Fe electrode electrolysed in KCl-HoCl₃ at 800 °C, -3.13 V

表2 Ho与Fe的化合物的生成自由能(1073 K)

Tab. 2 Free energies of formation for the compounds of Ho with Fe (1073 K)

化合物	$\Delta_f G_m^0, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{HoFe}_{17/2}$	-101.3
$\text{HoFe}_{23/6}$	-93.4
HoFe_3	-86.3
HoFe_2	-68.0

需的电量, τ 为到达稳态的时间; 对 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, 由图6 按上式算出 1 085 K 时 Ho 在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 相中的扩散系数为 $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

不同温度下测得 Ho 在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 相中的扩散系数列于表3. 用最小二乘法对扩散系数的测定值进行处理, 得到扩散系数与温度的关系式

$$\ln D = -12.81 - 96.5 \times 10^3 / RT$$

式中 $96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是扩散活化能. 表3 列出计算的扩散系数值.

在铁阴极上形成 Ho-Fe 合金层必须经历如下步骤.

1) $\text{Ho}(\text{III})$ 离子在熔体中向铁阴极表面扩散; 2) $\text{Ho}(\text{III})$ 在阴极表面还原为 Ho 原子; 3) Ho 原子向生长着合金层的阴极内扩散; 4) Ho 与 Fe 反应形成合金. 形成金属间化合物起控制作用时, 电流与电位有线性关系^[7], 本实验未发现此种关系. 前面已述及, 还原过程电荷转移是可逆的, 因此扩散步骤可能对电极过程起控制作用. 我们测得 $\text{Ho}(\text{III})$ 在 1 071 K 的 KCl-HoCl₃ 熔体中的扩散系数为 $0.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[8], 与 Ho 原子在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 相中的扩散系数(表3)相比, 后者比前者少 5~6 个数量级. 因此

Ho 在合金化阴极中扩散相当缓慢, 这一步可能对电极过程起控制作用.

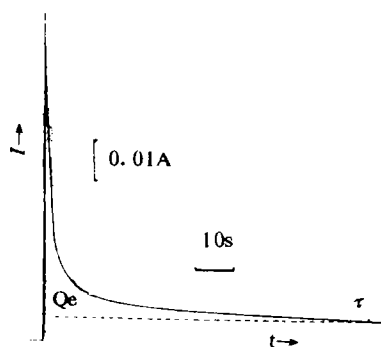


图6 铁电极 (0.75 cm^2) 在 1 085 K 的 KCl-HoCl₃ 中, -2.69 V 下的电流-时间曲线

Fig. 6 $I-t$ curve of Fe electrode (0.75 cm^2) in KCl-HoCl₃ at 1 085 K, -2.69 V

表3 Ho 在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 中的扩散系数

Tab. 3 Diffusion coefficients of Ho in $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$

T, K	t, s	Q_e, C	$D_{\text{dend}}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{\text{calc}}, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
1 057	60	0.205	4.7×10^{-11}	4.7×10^{-11}
1 085	82	0.280	6.5×10^{-11}	6.2×10^{-11}
1 116	95	0.340	8.3×10^{-11}	8.4×10^{-11}
1 144	110	0.398	9.9×10^{-11}	10.7×10^{-11}
1 176	125	0.521	14.7×10^{-11}	14.2×10^{-11}

3 结 论

1) $\text{Ho}(\text{III})$ 在氯化物熔体中铁电极上还原时, 依次生成 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 、 $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ 、 HoFe_3 、 HoFe_2 等金属间化合物, 最后析出钬. 电荷转移是可逆的.

2) 测定 1 073 K 时 $\text{HoFe}_{17/2}$ 、 $\text{HoFe}_{23/6}$ 、 HoFe_3 、 HoFe_2 的生成自由能为 -101.3 、 -93.4 、 -86.3 、 $-68.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3) 在 1 057~1 176 K 范围内测定了 Ho 在 $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ 相中的扩散系数为 $4.7 \times 10^{-11} \sim 1.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散活化能为 $96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Electroreduction of Holmium Ion on Iron Electrode in Molten Chlorides

Yang Qiqin Liu Guankun Su Yuzhi

(Department of Chemistry, Zhongshan University Guangzhou 510275)

Abstract The cyclic voltammetry, open circuit potential-time curve after potentiostatic electrolysis, current-time curve at potential step, X-ray diffraction and electron probe microanalysis were used to investigate the electrode process of $\text{Ho}(\text{III})$ reduced on iron electrode in molten chlorides and the phases of surface alloy layer. The Ho-Fe alloys are formed at first, and then the metallic holmium is deposited when $\text{Ho}(\text{III})$ is reduced on iron electrode. The charge transfer is reversible. The free energies of formation for the four intermetallic compounds of Ho-Fe system, the diffusion coefficients and diffusion activation energy of Ho in alloyed cathode are determined.

Key words Electroreduction of $\text{Ho}(\text{III})$, KCl-HoCl₃, Ho-Fe alloy, Free energy of formation, Diffusion coefficient

References

- 1 Flengas S N, Ingraham T R. Electromotive force series of metals in fused salts and activities of metal chlorides in 1 : 1 molar KCl-NaCl solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106:714
- 2 Mamantov G, Manning D L, Dale J M. Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with lineary varing potential. *J. electroanal. Chem.*, 1965, 9:253
- 3 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods*. New York: John & Sons, 1980:229
- 4 Kabanov B N, Astakhov I I, Kiseleva I G. Formation of crystalline intermetallic compounds and solid solutions in electrochemical incorporation of metals into cathodes. *Electrochim. Acta*, 1979, 24:167
- 5 Massalski T B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. New York: William W. Scoft, Jr. 1990:1 713
- 6 杨绮琴,刘冠昆,蔡伟文等. 金属在其合金相中扩散系数的测定. 稀有金属,1992,16(1):18
- 7 Кабанов Б Н и Др. Катодное внедрение лития в неводном растворе. *Электрохимия*, 1974,10:765
- 8 杨绮琴,刘冠昆,苏育志. 钬离子、钕离子在氯化物熔体中的电还原. 广东有色金属学报,1993,3(2):105