

2006-08-28

Investigation of the Direct Electrochemical Reduction of Cr₍₂₎O₍₃₎ Powder in Molten CaCl₍₂₎ by a Metallic Cavity Electrode

Guo-hong QIU

Di-hua WANG

Xian-bo JIN

Xiao-hong HU

Zheng CHEN

Recommended Citation

Guo-hong QIU, Di-hua WANG, Xian-bo JIN, Xiao-hong HU, Zheng CHEN. Investigation of the Direct Electrochemical Reduction of Cr₍₂₎O₍₃₎ Powder in Molten CaCl₍₂₎ by a Metallic Cavity Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(3): 304-309.

DOI: 10.61558/2993-074X.1742

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss3/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Cr₂O₃ 粉末在 CaCl₂ 熔盐中直接电化学还原的 金属通腔电极研究

邱国红, 汪的华, 金先波, 胡晓宏, 陈 政*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 应用金属通腔电极研究 Cr₂O₃ 粉末于熔盐中的电化学行为, 验证了 900 °C 下 Cr₂O₃ 粉末在含镁量 < 0.005% 氯化钙熔盐中的分步还原机理, 估算其电化学还原动力学参数; 并由扫描电镜观察产物形貌, 分析电解电位和时间对金属颗粒尺寸的影响。

关键词: 金属通腔电极; 直接电化学还原; 氧化铬粉末; 循环伏安法; 计时电流法; 熔盐

中图分类号: TQ 151.9; TF 111.52⁺²

文献标识码: A

熔盐电化学还原固态氧化物是制备高熔点活泼金属及其合金的一种崭新方法^[1-2], 在电解制备金属钛^[1]、铌^[3]、铬^[4-5]和硅^[6-7]等方面已有报道。研究熔盐中氧化物粉末的电化学还原机理可为电解工艺的发展提供理论支持。然而, 制备高温环境的氧化物粉末电极却非易事, 文献报道主要有两种高温氧化物电极: (1) 纯金属在空气中高温氧化形成表面氧化物薄膜电极^[1,8]; (2) 氧化物粉末烧结块电极^[5]。前者在它的氧化产物膜的断面上存在氧的浓度梯度, 成分较复杂, 包含多种价态的氧化物, 难以准确体现单一氧化物的电化学本性; 后者的氧化物量较大, 质量达 1g 左右, 其于单周电位扫描中难以完全还原, 而极化电流又往往达到几百 mA 甚至数安培, 从而导致严重的 IR 降。本文作者依据粉末微电极的优点^[9], 设计并制备了孔径约 0.5 mm 的金属双孔通腔电极, 此种新型电极极化电流小并可方便地进行非原位检测。以此电极研究 NiO 和 Cr₂O₃ 粉末在含镁量 0.3% (by mass) 的 CaCl₂ 熔盐中的电化学行为^[10], 发现 Cr₂O₃ 电化学还原的第一步有复合氧化物 Mg₂Cr₂O₇ 生成, 但无相应的含钙物种^[10]。本工作进一步使用金属钼通腔电极研究在含镁量很低的 CaCl₂ 熔盐中 (可认为

不存在镁的干扰) Cr₂O₃ 粉末的电化学行为, 揭示 Cr₂O₃ 在纯 CaCl₂ 熔盐中的还原机理。

1 试验部分

1.1 试剂与材料

Cr₂O₃ 粉末 (分析纯, 粒径: 0.1 ~ 0.2 μm), CaCl₂ · 2H₂O (分析纯), Na₂CO₃ ~ 0.02% (by mass), Mg < 0.005% (by mass, 上海生物工程有限公司), 钼片 (纯度 99.9%), 石墨坩埚。

1.2 钼片金属通腔电极的制备

将厚度为 0.5 mm 的钼片切割成宽 1.0 mm, 长 15.0 cm 的条形片。并于其上打两个与底端平行、直径约为 0.5 mm 的小孔 (见图 1a)。切割打孔后的钼片经细砂纸打磨后, 置于浓 NaOH 溶液中煮 30 min, 除去表面的氧化物。再经蒸馏水漂洗, 用丙酮溶液超声洗涤除表面油污。

1.3 电解池的组成

图 1b 示出研究金属通腔电极的熔盐电解池实验装置, 将底部密封直径为 30.0 cm 的石英管垂直放入马弗炉膛中, CaCl₂ · 2H₂O 按文献 [8] 方法除水, 取适量干燥后的 CaCl₂ 粉末装入石墨坩埚 (内径 25.0 mm, 壁厚 5.0 mm, 高 200.0 mm), 坩埚

用导线引出兼作对电极. 升温至 900 后, 用直径 2.0 mm 的铁丝或者钼丝作阴极, 石墨坩埚作阳极, 2.6 V 下预电解 6 ~ 8 h, 插入 Ag/AgCl 参比电极^[11], 于钼片通孔中填入 Cr_2O_3 粉末作工作电极置入电解液中组成电化学测量的 3 电极体系.

增大, 在 -0.2 V 附近出现第 2 个还原电流峰 (a2).

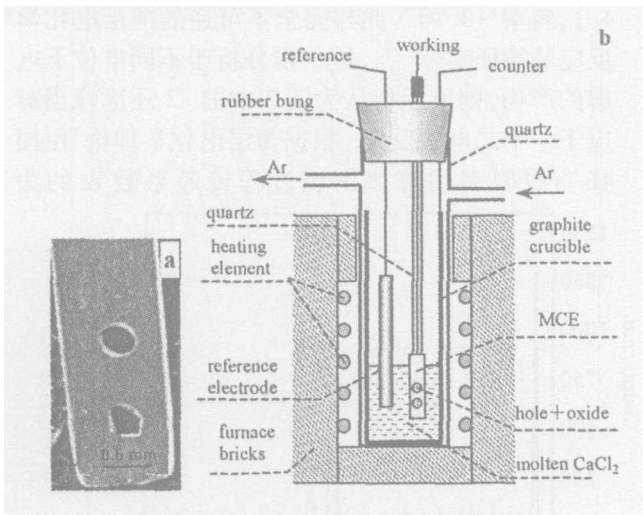


图 1 钼金属通腔电极扫描电镜图 (a) 和研究 MCE 的三电极电解池装置 (b)

Fig 1 SEM image of the Mo-MCE (a) and schematic diagram (b) of the three-electrode cell sealed in a quartz tube in a furnace for the investigation of redox active powder filled MCE in molten salt

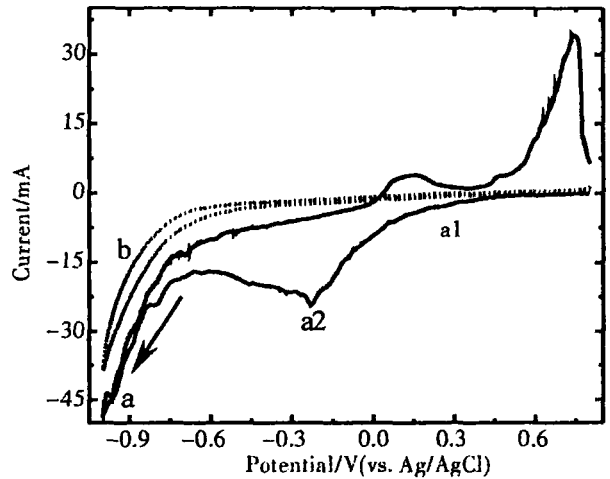


图 2 Cr_2O_3 粉末在 900 的 CaCl_2 熔盐中的循环伏安曲线 a): 10 mV/s b): 空白, 50 mV/s

Fig 2 CVs of the double cavity Mo-MCE with (a) and without Cr_2O_3 powder (b)

1.4 仪器与设备

循环伏安和恒电位电解测试使用 CH1660 (上海辰华) 电化学工作站. 用场发射扫描电镜 (SIRION-FEG) 观察电解产物形貌, 并结合 EDX 作分析.

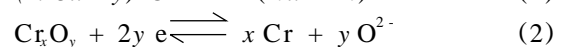
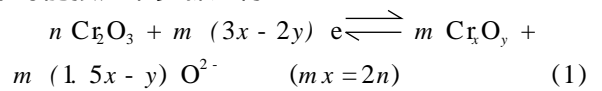
2 结果与讨论

2.1 Cr_2O_3 粉末在 CaCl_2 熔盐中的还原机理

金属 Mo 在 900、纯度 96% 的 CaCl_2 (Mg + 碱金属: ~0.3%, by mass) 熔盐中有近 2.0 V 的电化学窗口^[10]. 本实验使用纯度更高的 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制备熔盐 (以下称 CaCl_2 熔盐), 得到更宽的电化学窗口 (> 2.1 V). 但因上述两种 CaCl_2 的碱及碱土金属含量不同, 致使参比电极的电位有所漂移^[9]. 图 2 示出 Cr_2O_3 粉末在 900 CaCl_2 熔盐中的循环伏安曲线. 如图, 在 10 mV/s 扫描下, 电流不超过 50 mA, 因而不会引起太大的 IR 降, 与文献 [5] 相比较更有利于伏安分析. 图中显示, Cr_2O_3 粉末在 0.4 V (vs Ag/AgCl) 左右开始被还原, 在 0.2 V 处显示一小的还原电流峰 (a1), 随后电流不断

图 3 示出 Cr_2O_3 于不同恒电位电解条件下, 电解产物的 SEM 照片和 EDX 分析结果, 由图可见: 1) 在 0.4 V 下电解 30 min 产物基本仍为 Cr_2O_3 (图 3a), 说明 Cr_2O_3 在此电位下难以被还原. 2) 于 0.2 V (参见图 2, a1 峰) 电解 30 min, 则可发现腔中 Cr_2O_3 被部分还原 (图 3b), 产物为缺氧的铬氧化物 (接近 Cr_xO_y), 氧含量约为 55.9%, (by atom ratio). 附带指出, 对含镁量较高的熔盐, 此电位区间的还原峰电流相对较强^[10], 此时除了部分氧离子迁出外, 为保持电中性, 熔盐中的 Mg^{2+} 同时向氧化物电极迁移, 导致电流强度增加. 进入氧化物电极内部的 Mg^{2+} 或现场形成的 MgO 与部分脱氧的 Cr_xO_y ($y/x < 1.5$) 反应形成复合氧化物; 而在含镁量非常低的熔盐体系中, 没有 Mg^{2+} 参与反应, 所以图 2 中的 a1 峰电流相对较小. 3) 在 -0.1 V 下电解 20 min, 由图 3c 可见, 产物基本上为金属 Cr

如上分析, 在高纯的 CaCl_2 熔盐中, Cr_2O_3 的还原可能按如下步骤进行:



需要说明的是, 文献^[4-5]曾报道在 CaCl_2 熔盐中恒电压电解数量较多的 Cr_2O_3 粉末压片, 可以得到钙、铬复合氧化物. 但本研究使用微量粉末, 有利

于钙、氧从电极中快速脱除,因而不利于钙、铬复合氧化物的生成.换言之,即使钙、铬复合氧化物作为中间产物在还原过程中生成,其寿命也非常短,因而无法在产物中检测到.

2.2 Cr_2O_3 粉末于 $CaCl_2$ 熔盐中电化学还原动力学

金属通腔电极内填充的粉末量仅约 170 μg ,高温下 Cr_2O_3 具有一定的电子导电性(脱除部分氧后,电子导电性可能增加^[12]),其于金属腔中的电

化学还原速率很快,可以近似认为它类似于薄层电极反应.图4给出了 Cr_2O_3 粉末通腔电极于不同扫速下的循环伏安曲线.实验表明,其还原峰电流与扫速呈线性关系(图4b),斜率 0.731;而峰电位则随扫速增加而负移,两者之间呈半对数关系(图4c),斜率 -0.105,此与完全不可逆的薄层电化学反应的特征吻合^[13].进一步分析于不同电位下电解的产物,则可近似认为图2中的 a2还原峰当对应于一个二电子反应.根据薄层电化学理论,由图

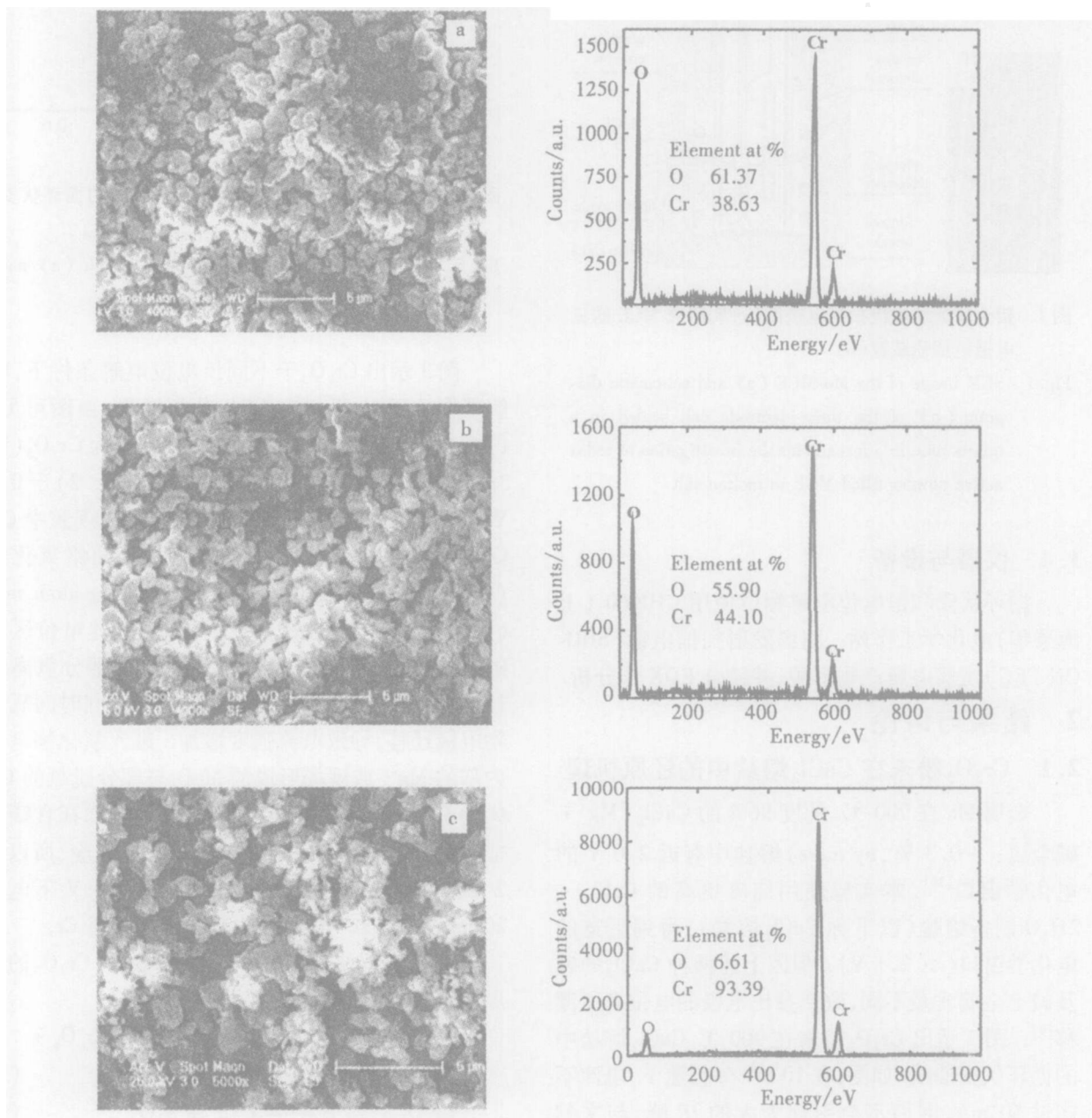


图 3 不同电解条件下产物的 SEM及其 EDX分析

Fig 3 SEM images and EDX analysis of the electrolysis products at different electrolysis conditions a) 0.4 V, 30 min, b) 0.2 V, 30 min, the part of the cavity center, c) -0.1 V, 20 min

4b 直线斜率估算该出该过程传递系数 约为 0.23, 与含杂质镁体系得到的结果 (0.21)^[10] 基本一致. 但需要指出的是, 由于激光打孔并不是很规则, 得到的金属通腔电极的形状与尺寸都互有不同, 使得填充的氧化物粉末质量以及氧化物和通腔电极接触的面积等也不能很好地保持一致, 从而导致测量误差. 图 4b, c 给出的斜率与文献报道值略有差别, 以之算得的 值也稍有不同.

2.3 电解电位和电解时间对还原金属颗粒大小的影响

由于通腔电极可容纳氧化物粉末甚少, 能够在短时间内被还原完全, 可以借助非原位的显微实验快速观察电解电位和还原时间对还原产物的颗粒尺寸, 还原程度及其含氧量的影响. 图 5 示出不同电解条件下产物的 SEM 形貌. 由图可见, 于 0 V 下电解 10 min, 就能得到粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的金属 Cr 颗

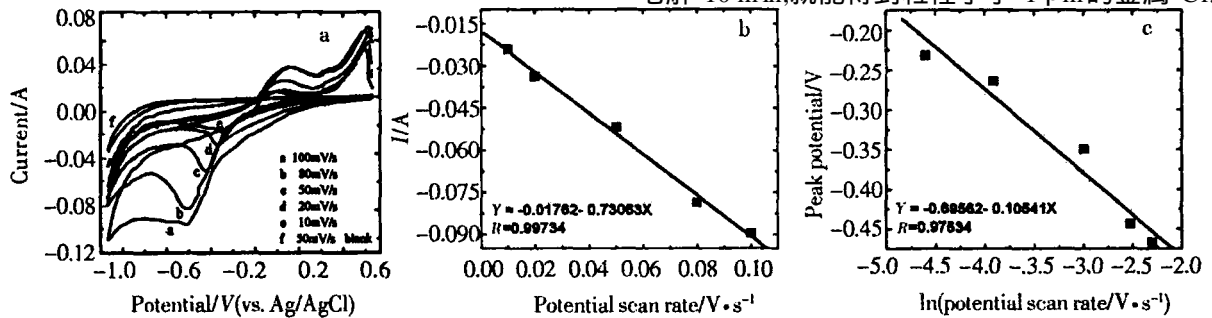


图 4 Cr_2O_3 粉末在 900 的 CaCl_2 熔盐中的循环伏安曲线 (a), 扫速与峰电流之间的关系 (b), 扫速与峰电位之间的关系 (c)

Fig 4 CVs for the Mo-MCE (double holes) with Cr_2O_3 powder in the molten CaCl_2 at 900 (a), and the linear correlations be-

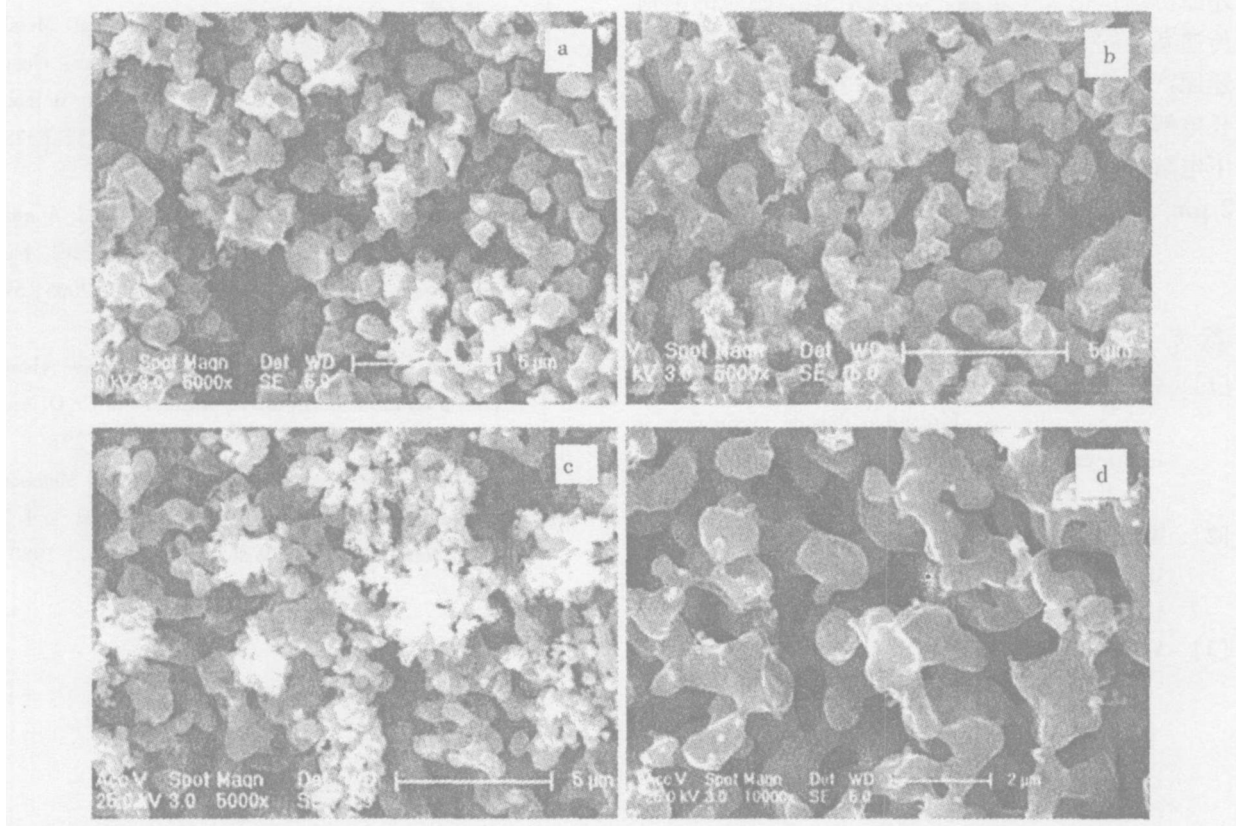


图 5 不同电解电位和电解时间产物 SEM 照片

Fig 5 SEM images of the electrolysis products at different electrolysis potential and time
a) 0 V, 10 min, b) 0 V, 20 min, c) - 0.1 V, 20 min, d) - 0.4 V, 20 min

粒;电解延长至 20 min,颗粒长大到 1.5 μm 左右.在更负的电位 (-0.4 V)下电解 20 min,金属颗粒尺寸达到 2.0 μm .这是因为随着电解时间的延长,金属中的含氧量下降,金属更易于烧结,同时由于烧结时间相应增加,极化电位越负,还原速率越快,导致产物中的含氧量更低,故而金属颗粒粒径变得越大.此外,EDX分析也证实了样品氧含量随电解时间延长和电位变负而降低,事实上,于 -0.4 V下电解 20 min的实验样品,已无法通过 EDX检测氧.以上说明,在给定的实验条件下若无严重的传质障碍和欧姆极化,少量氧化铬的还原可以较快的速率进行.若要依此法大量制备铬粉,则由大量粉末形成的块体电极的浓差极化和欧姆极化将是影响还原速度的主要因素,故优化阴极结构将是提高电解速度的重要途径.

3 结 论

通孔电极中氧化铬的还原具有类似薄层电极反应特征, Cr_2O_3 粉末在高纯 CaCl_2 熔盐中的电化学反应机理包括 2个步骤. Cr_2O_3 电化学反应的电荷传递系数约为 0.23. 电解电位和电解时间条件对还原产物的颗粒大小都有影响:提高电解电压,延长电解时间,金属 Cr中氧含量相应降低, -0.4 V下电解 20 min之内的金属铬粒径由亚微米增大到 2 μm .

参考文献 (References):

- [1] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride [J]. *Nature*, 2000, 407: 361 ~ 364.
- [2] Wang Dihua (汪的华), Chen Zheng (陈政). Innovation in molten salt electrochemistry [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2005, 11 (2): 119 ~ 124.
- [3] Yan X Y, Fray D J. Electrochemical studies on reduction of solid Nb_2O_5 in molten $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ eutectic [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152 (1): D12 ~ D21.
- [4] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder [J]. *Metall Mater Trans B.*, 2004, 35: 223 ~ 233.
- [5] Gordo E, Chen G Z, Fray D J. Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49: 2195 ~ 2208.
- [6] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon [J]. *Nat Mater*, 2003, 2: 397 ~ 401.
- [7] Jin Xianbo, Gao Pei, Wang Dihua, et al. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride [J]. *Angew. Chem. Int Ed.*, 2004, 43: 733 ~ 736.
- [8] Chen G Z, Fray D J. Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149 (11): E455 ~ E467.
- [9] CHA C S (查全性). Introduction to Electrode Kinetics [M]. 3rd Ed, Beijing: Science Press, 2002.
- [10] Qiu Guohong, Ma Meng, Wang Dihua, et al. Metallic cavity electrode for investigation of powders: electrochemical reduction of NiO and Cr_2O_3 powder in molten CaCl_2 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152: E328 ~ E336.
- [11] Gao Pei, Jin Xianbo, Wang Dihua, et al. A quartz sealed Ag/AgCl reference electrode for CaCl_2 based molten salts [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2005, 579: 321 ~ 328.
- [12] Liu H, Stack M M, Lyon S B. Reactive element effects on the ionic transport processes in Cr_2O_3 scales [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 109: 247 ~ 257.
- [13] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications* [M]. 1st and 2nd Ed, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1980 ~ 2001.

Investigation of the Direct Electrochemical Reduction of Cr_2O_3 Powder in Molten CaCl_2 by a Metallic Cavity Electrode

Q U Guo-hong, WANG Di-hua, J N Xian-bo,
HU Xiao-hong, CHEN Zheng*

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, Hubei, China)

Abstract: A metallic cavity electrode is used for further investigation of the electrochemical behaviour of Cr_2O_3 powder in molten CaCl_2 (Na: $\sim 0.02\%$ by mass, Mg: $< 0.005\%$ by mass) at 900°C . The Cr_2O_3 powder reduction mechanism was confirmed in line with EDX and SEM analysis of the potentiostatic electrolysis products. The correlations between the particle size of metallised product and the electrolysis potential, or electrolysis time were analysed.

Key words: Metallic cavity electrode, Direct electrochemical reduction, Chromium oxide powder, Cyclic voltammetry, Chronoamperometry, Molten salt