

2008-02-28

Mechanism of the Cathode Reduction of Ti(IV) in Molten Na₃AlF₆-AlF₃

Hai-bin SUN

Xiu-rong ZUO

Zhi-guo ZHONG

Xue-hui HU

Recommended Citation

Hai-bin SUN, Xiu-rong ZUO, Zhi-guo ZHONG, Xue-hui HU. Mechanism of the Cathode Reduction of Ti(IV) in Molten Na₃AlF₆-AlF₃[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(1): 104-107.

DOI: 10.61558/2993-074X.1873

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss1/22>

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.

文章编号: 1006-3471(2008)01-0104-04

$\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 熔盐中 $\text{Ti}(\text{IV})$ 的阴极还原机理

孙海斌^{1*}, 左秀荣², 仲志国³, 胡雪惠¹

(1. 信阳师范学院 物理电子工程学院, 河南 信阳 464000;

2. 郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052;

3. 南阳师范学院物理系, 河南 南阳 473100)

摘要: 应用循环伏安法和计时电位法研究了在 990°C 下 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ 熔盐中, TiO_2 钨丝电极上的阴极还原机理. 实验表明, $\text{Ti}(\text{IV})$ 电沉积过程分两步进行: 即首先是 $\text{Ti}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Ti}(\text{II})$, 然后 $\text{Ti}(\text{II})$ 再还原为金属钛, 可表示为: $\text{Ti}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ti}(\text{II}) \rightarrow \text{Ti}$

关键词: $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$; 熔盐; 钛离子; 循环伏安

中图分类号: O 646

文献标识码: A

钛元素具有密度小、强度高、耐腐蚀、耐高温和无毒等优异特性, 成为继铁、铝之后崛起的“第三金属”, 被誉为“未来金属”. 但钛的提取过程复杂, 导致生产成本偏高, 限制了它的应用^[1-2]. 近年来, 随着熔盐物理化学和电化学研究的发展, 采用熔盐电解法制取金属钛及其合金成为一种经济、方便的方法^[3]. 至今国内外学者关于低价态钛离子 $\text{Ti}(\text{III})$ 在氯化物熔体中的还原机理研究已有一些报道^[4-5], 指出 $\text{Ti}(\text{III})$ 的还原是逐步进行的: $\text{Ti}(\text{III}) \rightarrow \text{Ti}(\text{II}) \rightarrow \text{Ti}$ 而高价态 $\text{Ti}(\text{IV})$ 在熔体中的电化行为则比较复杂.

本文报道以冰晶石基电解质作熔体研究钨丝电极上 $\text{Ti}(\text{IV})$ 的阴极还原机理, 揭示了 TiO_2 在冰晶石基电解质中的还原步骤, 为电解法生产低钛、硼、稀土铝基合金电解工艺参数的确定提供理论依据.

1 实验方法

1.1 试剂与材料

Na_3AlF_6 、 CaF_2 、 MgF_2 均为分析纯, AlF_3 为化学纯. 按 2.5:1 摩尔比准确称取 Na_3AlF_6 和 AlF_3 , 配成冰晶石, 添加适量的 NH_4HF (分析纯), 在研钵中充分混合, 然后于 180°C 下恒温 4 h 以除去微量水

分. 据文献 [6], 钨丝在氟化物体系中具有良好的稳定性, 本文选用 $\Phi 1.5\text{mm}$ 的钨丝作参比电极. 测试前钨丝经金相砂纸磨平、抛光, 酒精、丙酮洗净后烘干.

1.2 实验装置

电化学测试使用 Model 273A Potentiostat/Galvanostat (美国 Princeton Applied Research 公司), 三电极体系. 以直径 1.5mm 的钨丝作工作电极和参比电极, 内径 60mm 、外径 90mm 、高 130mm 的高纯石墨坩埚兼作对电极. 工作电极有效面积由该电极插入坩埚的深度调节. 测试过程中参比电极和工作电极均用氧化铝管保护, 钨丝参比电极电位波动稳定在 $\pm 10\text{mV}$ 内.

实验装置如图 1 所示, 电解槽固定在竖直式刚玉管炉膛电阻炉的等温带, 实验温度由 AI-708P 型人工智能工业调节器 温度控制器和 S 分度铂铑 10 铑刚玉管热电偶控制. 以 $150\sim 200^\circ\text{C}/\text{h}$ 升温速率缓慢升温至 $990\pm 3^\circ\text{C}$ 后, 在干燥氩气保护下进行电化学测试.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 循环伏安测试

图 2 示出 $\text{Ti}(\text{IV})$ 在 990°C 的 $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3-\text{TiO}_2$

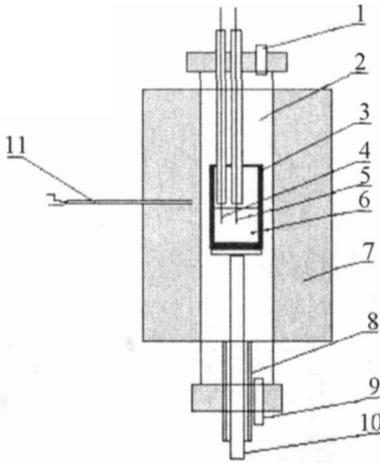


图 1 熔盐电解 TiO_2 实验装置

- 1) 氩气出口; 2) 刚玉管; 3) 高纯石墨坩埚; 4) 参比电极; 5) 工作电极; 6) 电解质; 7) 电阻炉; 8) 引线; 9) 氩气入口; 10) 对电极; 11) 控温热电偶

Fig 1 Experimental apparatus for electrolysis of TiO_2 in the molten salts system

- 1) Ar exit 2) quartz tube 3) graphite crucible 4) RE; 5) WE; 6) electrolyte 7) resistance furnace 8) down-lead 9) Ar entrance 10) CE; 11) thermocouple

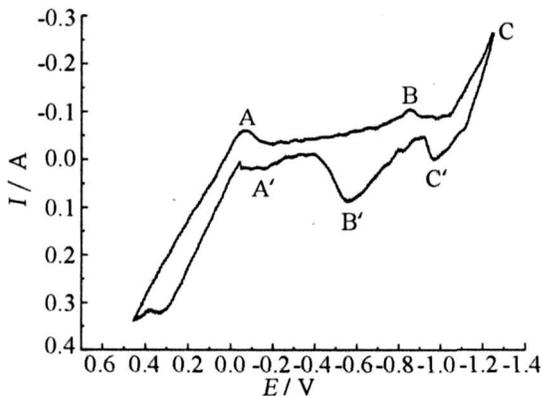


图 2 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ (CR=2.5) 熔盐中 Ti(IV) 在钨丝电极上的循环伏安曲线.

Fig 2 Cyclic voltammogram of the Ti(IV) in molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ at tungsten filament electrode $t=99^\circ\text{C}$, area of work electrode: 0.5 cm^2 , scan rates: 50mV/s

(CR=2.5) 熔盐中, 于钨丝电极上的循环伏安扫描曲线. 图中, 分别在 $E=-0.06\text{V}$ (A) 和 $E=-0.88\text{V}$ (B) 处 (相对钨丝参比电极) 出现钛离子的第 1 个和第 2 个还原波, 其对应的氧化峰各在 A 和 B'

处, 此外在 $E=-1.24\text{V}$ (C) 处还出现第 3 个还原波, 但这是铝析出引起的. 据此可说明, 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ (CR=2.5) 熔盐中, Ti(IV) 还原为金属钛是分两步进行的. 实验表明, 上述还原峰的峰电位基本上不随扫描速率的增加而变化, 显示出可逆过程的主要特征.

对可逆电化学反应, 其伏安扫描电位与电流之间存在如下关系^[7]:

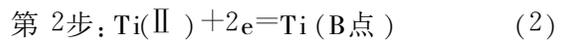
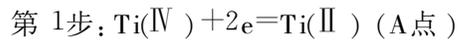
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_p - i}{i} \quad (1)$$

式中: $E_{1/2}$ 为半波电位, i_p 为峰电流, i 为即时电流.

据图 2 分别以第 1 和第 2 还原波的 $E \sim \ln \frac{i_p - i}{i}$ 变化关系作图, 结果如图 3a, b 所示. 由图

可见, 两还原波的 $E \sim \ln \frac{i_p - i}{i}$ 均呈良好线性关系.

表明在此条件下钛的析出是可逆的复杂的电子传递反应, 且过程受扩散控制. 由图 3 所示两条直线斜率 $K=2.3RT/nF$, 求得 A、B 两还原步骤的电子转移的数目分别是: $n_A=1.78 \approx 2$, $n_B=1.99 \approx 2$. 据此, 设想 Ti(IV) 在钨丝电极上的还原过程当为: 在电位 -0.06V 下首先失去两个电子, 被还原成 Ti^{2+} ; 然后再于 -0.88V 下 Ti(II) 继续失去两个电子, 被还原成 Ti 单质, 即



2.2 TiO_2 计时电位测试

图 4 为 Ti(IV) 在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ (CR=2.5) 熔盐中钨丝电极上的计时电位曲线. 如图可见, 体系的电位阶跃、过渡时间均随扫描电流的增大而减小.

按计时电位法, 对反应物可溶的可逆过程, 在给定的扫描电流下, 其 $E_t \sim t$ 存在如下关系式^[8]:

$$E_t = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (3)$$

据图 4 可得, E_t 与 $\ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$ 呈线性关系. 由

直线的斜率 ($K=2.3 \frac{RT}{nF}$) 计算还原过程转移的电子数, 得 $n_A=1.9 \approx 2$, $n_B=2.4 \approx 2$ 与循环伏安扫描法得到的还原步骤电子转移数目一致.

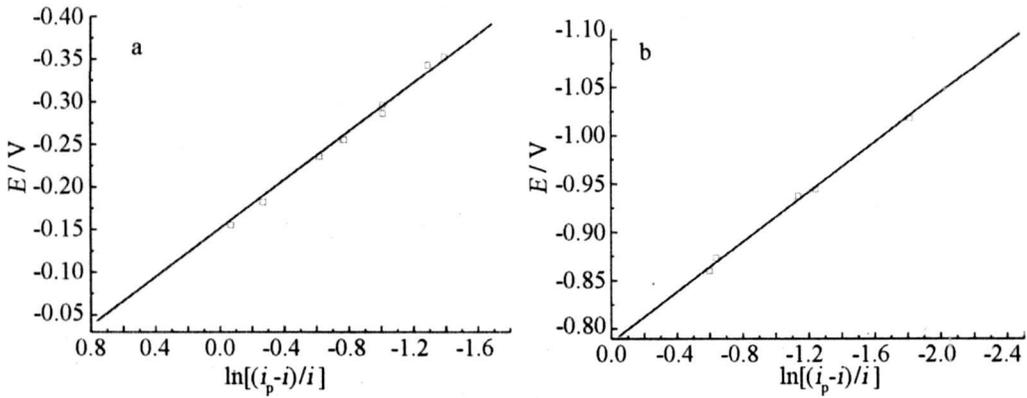


图 3 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ 熔盐中 Ti(IV) 在钨丝电极上循环伏安扫描的 $E \sim \ln \frac{i_p - i}{i}$ 变化关系

Fig 3 Variation of the $\ln \frac{i_p - i}{i}$ with E in CV scanning for the Ti(IV) in molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ at tungsten filament electrode a) A point b) B point (Fig 2)

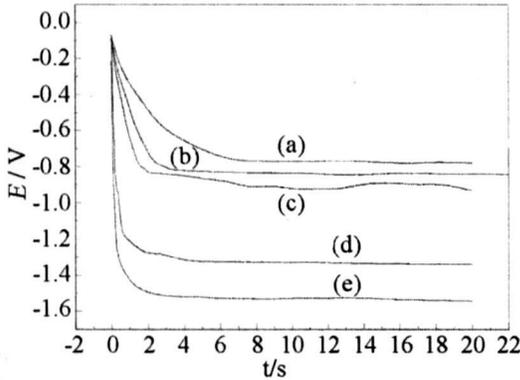


图 4 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ (CR=2.5)熔盐中 Ti(IV) 在于钨丝电极上的计时电位曲线

Fig 4 Chronopotentiometric Curves of the Ti(IV) in molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ at tungsten filament electrode with different scan currents $t=990^\circ\text{C}$, area of work electrode, 0.5cm^2 , scan currents/A: a) 0.06, b) 0.08, c) 0.10, d) 0.30, e) 0.60

3 结 论

在 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-TiO}_2$ (CR=2.5)熔盐中, Ti(IV) 在钨丝电极上的还原是逐级进行的, 即首先是 Ti(IV) 还原为 Ti(II) , 继而还原为 Ti 金属.

参考文献 (References):

- [1] Liu Mei-feng (刘美凤), Guo Zhan-cheng (郭占成). New development of technologies for producing titanium metal [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2003, 13(5); 1238-1245.
- [2] Li Dong-ying (李东英). Titanium industry in China [J]. Nonferrous Smelting 2000, 29(3); 1-6.
- [3] Yang qi-qin (杨绮琴), Duan Shu-zhen (段淑贞). The new developments of molten salt electrochemistry [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2001, 7(1); 10-17.
- [4] Haarberg G M, Rolland W, Stertem A. Electrodeposition of titanium from chloride melts [J]. Appl Electrochem, 1993, 23(3); 217-224.
- [5] Chassaing E, Basile F, Lorthioir G. Study of Ti(III) solutions in various molten alkali chlorides I. chemical and electrochemical investigation [J]. Appl Electrochem, 1981, 11(2); 187-191.
- [6] Tie Jun (铁军). A study of aluminum electrodeposition and redissolution loss [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1994, 6(3); 208.
- [7] Hussey C L. Room temperature molten salts: A bright future of applications in clean technology [J]. Denki Kagaku 1999, 67(6); 527.
- [8] Tian Zhao-wu (田昭武). Electrochemical methods [M]. Beijing Science & Technology Press 1984. 60-65.

Mechanism of the Cathode Reduction of Ti(IV) in Molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$

SUN Hai-bin^{1*}, ZUO Xiu-rong², ZHONG Zhi-guo³, HU Xue-hui¹

(1. College of Physics & Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, Henan, China;

2. Zhengzhou University, School of Physical Engineering and Key Laboratory of

Materials Physics of the Ministry of Education of China, Zhengzhou 450052, China;

3. Department of Physics, Nanyang Normal University, Nanyang 4731000 Henan, China)

Abstract: The mechanism of TiO_2 electrode process has been investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry on the tungsten filament in molten $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ salts at 990°C . The experimental results showed that electrochemical reduction of Ti(IV) precede were two steps: firstly Ti(IV) was reduced to Ti(II) , then Ti(II) was reduced to Ti , namely: $\text{Ti(IV)} \rightarrow \text{Ti(II)} \rightarrow \text{Ti}$.

Key words: $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$; molten salts; titanium ions; cyclic voltammetry