

2008-05-28

Passivation Behaviors of Mo,W Electrodes in MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ Molten Salt for Electrolysis of Magnesium

CHEN Ye

YE Ke

Recommended Citation

CHEN Ye, YE Ke. Passivation Behaviors of Mo,W Electrodes in MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ Molten Salt for Electrolysis of Magnesium[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 197-199.

DOI: 10.61558/2993-074X.1890

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/17>

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.

M_o, W 电极在 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐中 电解镁的钝化行为

陈 野^{*}, 叶 克

(哈尔滨工程大学超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 应用循环伏安法和计时电流法研究了 Mg(II) 在 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 四元熔盐体系中于 (M_o, W) 阴极上的放电过程及其钝化行为. 结果表明, W 电极放电反应的可逆性比 M_o 电极的好. 后者的计时电流曲线偏离线性特征, 且其阴极钝化比 W 严重.

关键词: 熔盐; 镁; 阴极放电; 钝化

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

现今, 应用熔盐电解法冶炼金属镁已形成了大规模的工业生产^[1]. 由于电解镁的原料 (脱水 MgCl₂) 通常都含有大量 CaCl₂ 杂质, 故而实际生产中常采用四元电解质 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐体系^[2]. 但在氯化镁熔盐中, 阴极材料的钝化行为会直接影响镁的正常电解, 导致电解槽槽压升高, 电能消耗大, 加快石墨阳极的消耗. 而且液镁在电极材料上不能很好的聚集, 分散的镁在电解质中会重新氧化而损失, 以致镁电解的电流效率一般甚低^[3]. 有关电解镁的阴极钝化行为已有过一些研究, 如吴良蕙等^[4]、杨宝刚等^[5]分别研究了 MgCl₂-KCl-NaCl 熔体中镁的析出过程和电泳行为, 认为在含水的二元或三元体系中电解镁的阴极钝化主要是由于电极表面生成了不溶、不导电的 MgO 杂质. 本文应用循环伏安法和计时电流法研究了无水四元 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐体系中, Mg(II) 在 M_o, W 阴极上的还原过程及其钝化行为, 相关研究未见报道.

1 实 验

MgCl₂, KCl, NaCl 及 CaCl₂ 均为无水分析纯试剂, 实验前再经真空低温干燥, 并在 300 °C 下恒温 3 h.

循环伏安法和计时电流法测试使用 CHI1100A 型电化学分析仪. 三电极系统, 电解槽 (刚玉坩埚) 盛入 100 g 组成为 MgCl₂ (10%) + CaCl₂ (20%) + NaCl (60%) + KCl (10%) (by mass) 的电解质, 熔体温度 725 °C. 研究电极 (阴极) 为 M_o 或 W, 分别熔封在石英玻璃管内. 辅助电极 (阳极) 为光谱纯石墨棒. 参比电极为 AgCl/Ag 电极, 内参比盐选用 1% mol AgCl + NaCl : KCl (1:1, by mol).

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法测试

图 1 是使用 M_o 阴极或 W 阴极在上述四元电解质熔盐中 (725 °C) 电解镁循环伏安曲线, 扫描速率 0.05 V/s. 由图可见, Mg(II) 在 W 电极上的还原峰电位 $\varphi_{pc} = -1.703$ V, 在 M_o 电极上的 $\varphi_{pc} = -1.666$ V. 不仅前者比后者负移 37 mV, 而且其峰电流也比 M_o 电极尖锐. 还原峰越尖锐表明电极表面附近反应物浓度随电位移动下降程度越大, 因而钝化行为越不明显. 本实验阴极钝化的产生可能是由于在四元体系 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 电解过程中电极表面生成了不溶、导电性差的 MgO 杂质. 如上, 阴极材料 M_o 当比 W 更加容易被钝化.

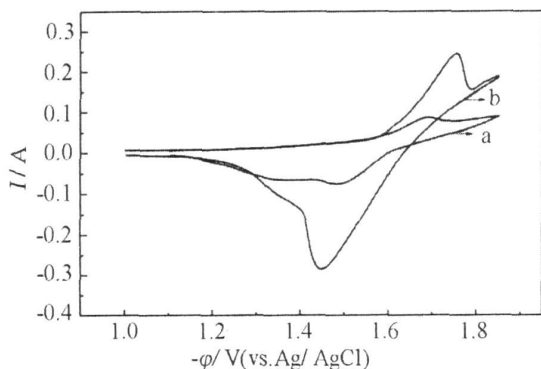


图 1 Mo(a)或 W (b)电极在 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐中的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the Mo(a) and W (b) electrode in MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ molten salt scan rate 0.05V/s t 725°C, the composition of molten salt MgCl₂ (10%) + CaCl₂ (20%) + NaCl(60%) + KCl(10%) (by mass)

表 1 列出两种电极在上述熔盐体系中于不同扫速下的循环伏安实验数据. 由表可见, 随着扫描速率的增加, 两种电极的 φ_{pc} 均逐渐负移、 φ_{pa} 逐渐正移、峰电位差 $|\varphi_{pa} - \varphi_{pc}|$ 及峰电流 I_{pc} 和 I_{pa} 也逐渐增大. 当扫速从 0.05V/s 增大到 0.07 V/s 时, Mo 电极的阴极还原峰电位的改变值 $\Delta\varphi_{pc}$ 为 29 mV, 比 W 电极的 (4 mV) 大 25 mV, 而其氧化还原峰电位差 $\Delta|\varphi_{pa} - \varphi_{pc}|$ (48 mV) 则比 W 电极 (19 mV) 大 29 mV. 因此, Mg(II) 在 W 电极上放电反应的可逆性确比在 Mo 电极上好, 而且其还原峰电位几乎不随扫速而变化.

2.2 计时电流法测试

图 2 是上述四元电解质熔盐使用 Mo(a) 或 W (b) 电极的计时电流曲线.

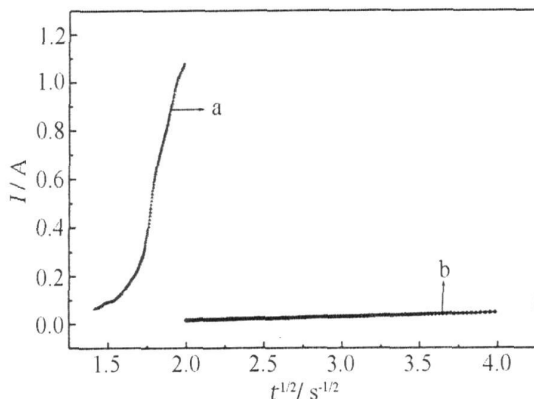


图 2 Mo(a)或 W (b)电极在 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐中的计时电流曲线

Fig 2 Chronoamperometry curve of the Mo(a) and W (b) electrode in MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ molten salt system

参照科特雷耳方程^[6]:

$$I = \frac{nFAD^{1/2}c_0}{(\pi \cdot t)^{1/2}} \quad (1)$$

式中, I 为通过的电流; F 为法拉第常数; n 为电极反应的电子转移数; A 为电极面积; c_0 为活性物在溶液中的初始摩尔浓度; D 为活性物的扩散系数; t 为电解时间.

如式可见, 在同一种配比、相同温度以及电极面积相同的条件下, $\frac{nFAD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}}$ 是常数, 所以 I 当与 $t^{-1/2}$ 成正比.

从图 2 可以看到, 阴极材料使用 W 电极时, I 与 $t^{-1/2}$ 的确表现出良好的直线关系 (b). 而对 Mo 电极则 $I \sim t^{-1/2}$ 明显地偏离了线性特征 (a), 这主要是由于阴极钝化所致.

表 1 Mo W 电极在 MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ 熔盐中的循环伏安测试数据

Tab 1 Experimental data of cyclic voltammograms for the Mo W electrode in MgCl₂-KCl-NaCl-CaCl₂ molten salt

电极	$v/V \cdot s^{-1}$	$-\varphi_{pc}/V$	I_{pc}/A	$-\varphi_{pa}/V$	I_{pa}/A	$ \varphi_{pa} - \varphi_{pc} /mV$	$ I_{pa}/I_{pc} $
Mo	0.05	1.691	0.087	1.485	-0.091	206	1.05
Mo	0.06	1.705	0.100	1.479	-0.108	226	1.08
Mo	0.07	1.720	0.114	1.466	-0.125	254	1.10
W	0.05	1.754	0.245	1.447	-0.252	307	1.03
W	0.06	1.756	0.246	1.440	-0.256	316	1.04
W	0.07	1.758	0.250	1.432	-0.270	326	1.08

3 结 论

采用 $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ 四元熔盐体系电解镁, $Mg(II)$ 在 W 电极 (阴极) 上的还原峰电位 φ_{pc} 比 Mo 电极的负, 其放电反应的可逆性也比 Mo 电极好. 电解过程中阴极材料 Mo 比 W 更加容易被钝化.

参考文献 (References):

- [1] ZHANG Yu-Long (张玉龙), ZHAO Zhong-Kui (赵中魁). Practical handbook of light metal materials[M]. Beijing Chemical Industry Press (in Chinese), 2006. 268.
- [2] XU Bing-She (许并社), LI Ming-Zhao (李明照). Magnesium refining and magnesium alloy smelting process[M]. Beijing Chemical Industry Press (in Chinese), 2006. 62.
- [3] ZHANG Yong-Jian (张永健), LUO Liang-Ming (罗黎明), DONG Hong-Jun (董红军), et al. Studies on the morphology of liquid magnesium deposit in the electrolysis of magnesium chloride [J]. Light Metal (in Chinese), 1991, (11): 39.
- [4] WU Liang-Hui (吴良蕙), WANG Yue-Hua (王跃华). A study of magnesium electrodeposition processes in $NaCl-KCl-MgCl_2$ melts [J]. J Cent South Inst Met in Metall (in Chinese), 1990, 21(1): 103.
- [5] YANG Bao-Gang (杨宝刚), YU Pei-Zhi (于佩志), LI Bing (李冰), et al. The electrophoresis behaviors of MgO in the electrolysis of magnesium chloride [J]. Light Metal (in Chinese), 2000, (10): 43.
- [6] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods fundamentals and applications[M]. New York: John Wiley & Sons Inc. 1980.

Passivation Behaviors of Mo, W Electrodes in $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ Molten Salt for Electrolysis of Magnesium

CHEN Ye*, YE Ke

(Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

Abstract: The discharge process and passivation behaviors of $Mg(II)$ on cathode (Mo, W) in $MgCl_2-KCl-NaCl-CaCl_2$ molten salt system had been investigated by means of cyclic voltammetry and chronoamperometry. The composition of molten salt was $MgCl_2(10\%) + CaCl_2(20\%) + NaCl(60\%) + KCl(10\%)$ (by mass) and the temperature of electrolysis was $725^\circ C$. The deposition potential of Mo was 37 mV more negative than that of W, while the peak current was sharper than Mo according to the voltammograms at $0.05 V/s$ indicating that the passivation on Mo cathode is easier than W. The formation of MgO impurities during the electrolysis could cause the cathode passivation. However, the reversibility on the discharge reaction of W cathode was better than Mo electrode and the reduction peak potential of W electrode almost unchanged with the scan rate. The $I \sim t^{-1/2}$ curves demonstrated a positive linear relationship on W electrode but deviated from the linear characteristics on Mo electrode due to the passivation.

Key words: molten salt; magnesium; cathode discharge; passivation