

氯化物熔体中钐离子在铁电极上的电还原*

童叶翔 杨绮琴 刘冠昆 钟奇志

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 利用线性扫描伏安法研究了 Sm(III) 在等摩尔 NaCl-KCl 熔体中铁电极上还原的电极行为。结果表明, Sm(III) 第一步可逆还原为 Sm(II), Sm(II) 进一步还原并与铁形成合金。测定了 Sm(III) 在氯化物熔体中的扩散系数及扩散活化能。

关键词 钐离子, 电还原, 熔盐

分类号 O646.5

稀土离子在氯化物熔体中的电化学还原研究, 对于制备稀土金属及其合金具有重要的意义。钐除了存在稀土离子正常的 +3 价态外, 还存在较稳定的 +2 价^[1]。用计时电位法研究 Sm(III) 在铂电极上的电还原已有报道^[2], 本文用线性扫描伏安法研究了 Sm(III) 在铁电极上的电化学还原过程, 并测量了 Sm(III) 在氯化物熔体中的扩散系数及扩散活化能。

1 实验部分

Sm₂O₃ (99.9wt%) 与过量 NH₄Cl (AR) 反应制备 SmCl₃。根据 SmCl₃·6H₂O 的热分解曲线^[3], 反应温度选定在 250~300℃, 反应完毕后升温到 400℃ 赶走多余 NH₄Cl。等摩尔 NaCl-KCl (AR) 在石英槽中 450℃ 下真空脱水后升温熔融到预定温度, 通氩, 加入 SmCl₃, 进行测量。

研究电极为铁片, 辅助电极为光谱纯石墨, 参比电极为 Ag|AgCl (*x*=0.1)。研究电极的电位均按 Flengas 数据^[4], 换算为相对于氯电极的数值。用 XFD-8 型超低频信号发生器, JH2C 晶体管恒电位仪, LZ3-200 X-Y 函数记录仪, 在控温及氩气氛下测定研究电极在氯化物熔体中的伏安曲线。

2 结果和讨论

2.1 Sm(III) 在铁电极上的电极过程 图 1 是 Sm(III) 在 Fe 电极上 750℃ 下 NaCl-KCl-SmCl₃ (1.65 mol%) 熔体中的循环伏安曲线。向负方向扫描时, 在 -1.80 V, -2.85 V, -3.10 V 处有 3 个转折。在 750℃ 的 NaCl-KCl 熔体中, 用 Fe 电极测得 Na 析出电位为 -3.12 V。按 Nernst 方程用文献 [5] 的数据计算可知 -3.10 V 处的电位转

* 广东省青年科学基金和中山大学青年科学基金资助项目

收稿日期: 1994-10-18 童叶翔, 男, 32 岁, 副教授

折是由于 Na 离子还原引起的. 而 -1.80 V , -2.85 V 处的阴极波可能由于 $\text{Sm}(\text{III})$ 还原所致.

对于原料和产物皆可溶的可逆电荷转移, $|E_P - E_{P/2}| = 2.2 RT/nF^{(8)}$. $E - \lg(I_P - I)/I$ 图为一一直线, 斜率 $m = 1.72 RT/nF^{(7)}$. $E_P, E_{P/2}, I_P$ 分别为峰电位, 半峰电位, 峰电流. 图 1 第一个阴极波的 $|E_P - E_{P/2}| = 0.235\text{ V}$, 求出 $n = 0.8$. 对第一个阴极峰作 $E - \lg[(I_P - I)/I]$ 图为一一直线, 斜率 $n = 0.9$. 因此第一个阴极波进行的电极反应是单电子可逆电荷转移反应, 其产物可溶

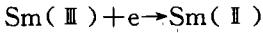
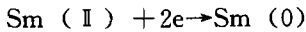


图 1 第二个阴极峰的 $|E_P - E_{P/2}| = 0.110\text{ V}$, 求出 $n = 1.8$, 对其作 $E - \lg[(I_P - I)/I]$ 图, 得一一直线, 斜率为 $n = 2.1$, 因此第二个阴极波进行的电极反应是双电子可逆电荷转移反应. 其产物可溶. 电极反应可表示为



此阴极波的起波电位正于 $\text{Sm}(\text{I})/\text{Sm}(\text{0})$ 的标准析出电位约 0.7 V , 这是由于形成 Sm-Fe 合金, 产生强烈的去极化作用才使得此反应得以进行.

由图 1 可知, 第二个阴极峰有明显的阳极溶出峰, 用 Fe 电极在 $\text{SmCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔体中, 选用 -2.95 V 恒电位电解 30 min, 电极表面除去盐份后进行电子能谱和 X-ray 衍射分析. 能谱结果表明电解后 Fe 电极表面含 Sm: 73.88wt%, Fe: 26.12wt%. 接近 Sm_3Fe 的组成. X-ray 衍射结果 (图 2) 表明电极表面存在 Sm, 而不是 Sm-Fe 合金, 这是由于 Sm-Fe 合金在电极表面层中不稳定, 即使在循环伏安曲线上出现相应于这一化合物的阴极波也只是瞬间的.

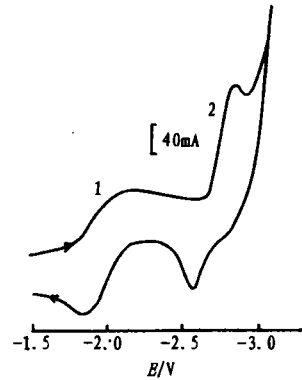


图 1 $\text{Sm}(\text{III})$ 在 Fe 电极上 NaCl-KCl-SmCl_3 熔体中的循环伏安曲线 (相对于 Cl 电极)

Fig. 1 Cyclic voltammety of $\text{Sm}(\text{III})$ on the Fe electrode in molten NaCl-KCl-SmCl_3

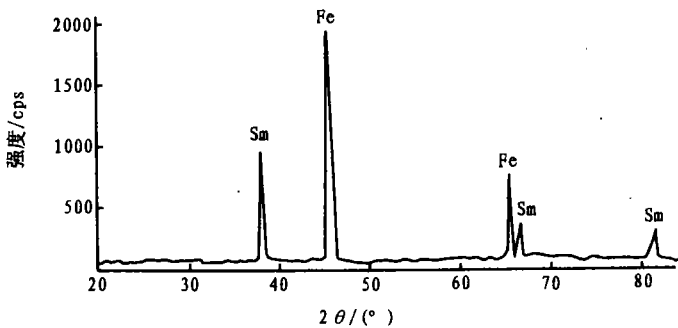


图 2 恒电位电解后电极表面的 X-ray 衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the electrode surface after potentiostatic electrolysis

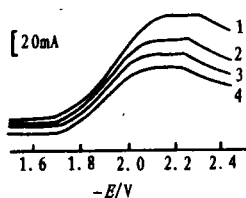


图 3 Sm (Ⅲ) 在 Fe 电极上, NaCl-KCl-SmCl₃ 熔体中的伏安曲线 (相对于 Cl 电极)

Fig. 3 (a) Linear sweep voltammety of Sm (Ⅲ) on Fe electrode in molten NaCl-KCl-SmCl₃

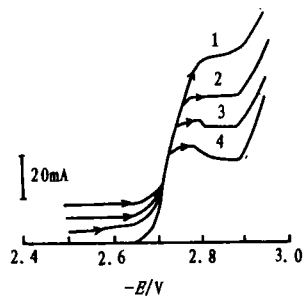


图 4 Fe 极在 NaCl-KCl-SmCl₃ 熔体中的伏安曲线 (相对于 Cl 电极)

1: $v=100$ mV/s 2: $v=75$ mV/s
3: $v=50$ mV/s 4: $v=20$ mV/s

Fig. 4 Linear sweep voltammety of Sm (Ⅲ) on Fe electrode in molten NaCl-KCl-SmCl₃

对图 1 的第一个阴极波测定不同扫描速度的伏安曲线如图 3 所示, 峰电位 E_p 与扫描速度 v 无关, 进一步说明此反应可逆. 对于产物可溶的可逆电极反应

$$I_p = 0.4463AC_0 (nF)^{3/2} (Dv/RT)^{1/2}$$

对图 3 作相应的 $I_p-v^{1/2}$ 图为一一直线, 说明此反应受扩散控制. 由斜率可求得 Sm (Ⅲ) 在 NaCl-KCl 熔体中的扩散系数 D 为 $2.24 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$. 在 $700 \sim 800$ C 范围内测得 Sm (Ⅲ) 的 $\ln D$ 与 $1/T$ 成线性关系, 并可回归为 $\ln D = -9.16 - 6.57 \times 10^4/RT$. 由 Arrhenius 定律可求出 Sm (Ⅲ) 在氯化物熔体中的扩散活化能为 65.7kJ/mol .

对图 1 的第二个阴极波测定不同扫描速度的伏安曲线, 如图 4 所示, 峰高不随扫描速度而变. 其 $I_p-v^{1/2}$ 关系为一一直线, 说明此反应可逆且受扩散控制. 由直线斜率可求出 Sm (Ⅲ) 在 NaCl-KCl 熔体中的扩散系数为 $1.17 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$.

参 考 文 献

- 1 稀土编写组. 稀土 (上册). 北京: 冶金工业出版社, 1978, 11
- 2 杜森林, 杜富英, 李宝善, 等. CeCl₃ 和 SmCl₃ 在氯化物熔盐中的电化学行为. 中国稀土学报, 1986, 4 (4), 11
- 3 中山大学金属系. 稀土物理化学常数. 北京: 冶金工业出版社, 1978
- 4 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
- 5 Hamer W J, Malmberg M S, ubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte. J Electrochem Soc, 1956, 103: 8
- 6 Bard A J, Faulker L R. Electrochemical Methods. New York: John Wiley & Sons, 1980; 219
- 7 Mamantov G, Manning D L, Dale J M. Reversible deposition of metals on solid electrodes by voltammetry with linearly varying potential. J Electroanal Chem, 1965; 9: 253

Electroreduction of Samarium Ion on the Fe Cathode in Molten Chlorides

Tong Yexiang Yang Qiqin Liu Guankun Zhong Qizhi*

Abstract Linear sweep voltammetry has been used to study the electrochemical reaction of Sm(Ⅲ) in molten equimolar NaCl-KCl on the Fe cathode. The results suggest that Sm(Ⅲ) ions is reduced to Sm(Ⅱ) on Fe electrode at the first step, subsequently reduced to Sm(0) and formed alloy with Fe on Fe electrode surface. The diffusion coefficients and diffusion activation energy of Sm(Ⅲ) in molten chlorides had been determined.

Keywords samarium ion, electroreduction, molten salt

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275