

· 研究简报 ·

## 熔盐电解制取镧-镍合金的研究\*

洪惠婵 杨绮琴 刘冠昆\*\*

(化学系)

### 摘 要

用循环伏安法和电沉积后断电的电位-时间曲线对750℃和850℃下LaCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl熔体中镍电极的电化学行为进行了研究,获知镍电极还原过程中生成多个镧和镍的金属间化合物和析出金属镧。实验表明,用镍阴极电解LaCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl熔体,电解较适宜的条件是温度为850℃,电流密度为10Acm<sup>-2</sup>附近,熔体中含LaCl<sub>3</sub>在30wt%左右。

**关键词** 循环伏安,电沉积,镧镍合金,电位-时间曲线

La-Ni合金可作贮氢材料和能源材料,制取的主要方法是金属热还原法。由于热还原法制得的La-Ni合金含氧量大,且结构不均匀,因此人们采用电解法对La-Ni合金的制取进行了一些试验<sup>[1,2]</sup>,以求获得性能良好的合金。本文用循环伏安法和电沉积后断电的电位-时间曲线研究了镍电极在LaCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl熔体中电化学行为,以探讨电解制取La-Ni合金的可能性,并进行了电解试验。

### 1 实验部分

1.1 试剂和材料 NaCl和KCl为A·R级试剂,等摩尔混合,经真空脱水。LaCl<sub>3</sub>:用NH<sub>4</sub>Cl(A·R)使La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.95%)在350℃转化而得。

研究电极:纯镍,辅助电极:玻璃化碳,参比电极:Ag|AgCl(x=0.1),NaCl-KCl,相对氯电极电位为<sup>[3]</sup>: -1.035V(750℃), -1.030V(850℃)。

1.2 循环伏安曲线和电沉积后断电的电位-时间曲线的测量 在氩气氛下,熔体置于石英电解槽中。用HDV-7晶体管恒电位仪、KS-1快速扫描信号发生器和LZ3-200XY函数记录仪进行测量。

1.3 电解试验 用纯镍做阴极,石墨坩埚做阳极,在LaCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl熔体中电解制取镧镍合金,电流密度为7~15A·cm<sup>-2</sup>。

### 2 结果与讨论

2.1 La(Ⅲ)在镍电极的阴极还原 750℃时在NaCl-KCl熔体中镍电极的循环伏安曲线如图1a所示。在-3.2V左右,电流明显上升,相应于Na在镍电极的析出。由于析出的Na溶于熔体中,附在电极上极少,故不出现阳极溶出峰。在NaCl-KCl熔体(750℃)

本文1988年6月10收到

\* 国家自然科学基金资助项目

\*\* 分析工作由沙励嫦负责,1987届毕业生陈钦奇参加部分工作

中添加 $\text{LaCl}_3$ 后, 电位最负的转折点约在 $-3.1 \sim -3.2\text{V}$ 之间(图1b), 这是Na的析出。在 $-2.94\text{V}$ 电流迅速上升, 相应于 $\text{La}(\text{III})$ 还原为金属La, 据文献[4]的数据, 按 $\text{LaCl}_3$ 的浓度算出在 $750^\circ\text{C}$ 时La析出电位为 $-2.99\text{V}$ 。这里电位往正移动, 还出现还原波, 这是体系中形成了La和Ni的金属间化合物, 导致La与镍阴极合金化产生去极化作用而引起的。逆向扫描时出现的几个阳极电流峰相应于La和不同组成的La-Ni合金的溶出, 因为在试验的条件下, 观察不到金属钠的溶解。

$850^\circ\text{C}$ 时Ni在 $\text{LaCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔体中的循环伏安曲线如图1c所示。与 $750^\circ\text{C}$ 时明显不同的是少了1个阳极电流峰, 分析可知电位最负的阳极峰是属于La的溶解, 而其余2个阳极电流峰为不同组成的La-Ni合金的溶出。

**2.2 试验温度下La-Ni体系的物相** 图2是 $750^\circ\text{C}$ 下, 镍在 $\text{LaCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔体中恒电流通电后断电的电位-时间曲线。通电最后电极电位 $-2.86\text{V}$ 与图1b的伏安曲线比较, 可知还没有纯La析出, 但已能在镍电极上形成La-Ni合金。断电后的电位-时间曲线出现了3个台阶, 电位分别为 $-2.77$ ,  $-2.72$ 和 $-2.56\text{V}$ , 这意味着至少有3个金属间化合物。

已经知道, La-Ni体系有7个金属化合物<sup>[5]</sup>, 其中 $\text{La}_3\text{Ni}$ ,  $\text{LaNi}$ ,  $\text{LaNi}_5$ 是稳定的, 熔点分别为 $515$ ,  $725$ 和 $1350^\circ\text{C}$ , 其余4个即 $\text{La}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{LaNi}_2$ ,  $\text{LaNi}_3$ 和 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 是不稳定的, 分解温度分别为 $690$ ,  $795$ ,  $955$ 和 $995^\circ\text{C}$ 。因此, 在 $750^\circ\text{C}$ 时, 能存在的物相为 $\text{LaNi}_2$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 和 $\text{LaNi}_5$ , 比测出的台阶数多了1个。根据文献<sup>[2]</sup>:  $\text{La} + 3\text{Ni} = \text{LaNi}_3$ 与 $2\text{La} + 7\text{Ni} = \text{La}_2\text{Ni}_7$ 这两个反应相应的电动势相同, 因而它们在电位-时间曲线上应属同一台阶。由此可判断 $-2.77\text{V}$ (电位最负)的台阶相应于 $\text{LaNi}_2$ ,  $-2.73\text{V}$ 的台阶相应于 $\text{LaNi}_3$ 与 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $-2.56\text{V}$ 的台阶相应于 $\text{LaNi}_5$ 。

图3是 $850^\circ\text{C}$ 下镍电极在 $\text{LaCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔体中恒电位通电一定时间后, 断电后立即测量的电位-时间曲线。电位控制在 $-2.8\text{V}$ 时, 曲线有2个台阶(曲线1); 控制在 $-3.0\text{V}$ 时, 曲线则多了1个台阶(曲线2)。与图1c的循环伏安曲线相比, 可知图3的曲线2电位最负的台阶是属于金属La的, 其余的2个台阶的电位与曲线1的2个台阶的电位相符, 都是分别属于La与Na的金属间化合物的。

$850^\circ\text{C}$ 下La-Ni体系中能存在的金属间化合物为 $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{LaNi}_5$ , 曲线1的两个台阶的电位为 $-2.70$ 和 $-2.55\text{V}$ , 分别与图2曲线第二、第三个台阶电位相接近。因

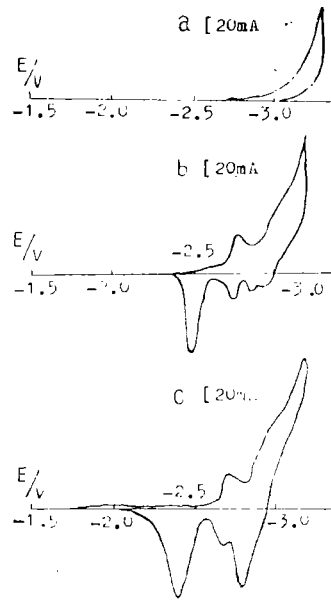


图1 镍电极的循环伏安曲线  
( $V = 50\text{mV/s}$ )

Fig. 1 Cyclic voltammogram curves of nickel electrode

- $750^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaCl-KCl}$ ,  $\text{Ni}$  ( $A = 0.28\text{cm}^2$ )
- $750^\circ\text{C}$ ,  $\text{LaCl}_3(7.7\text{wt}\%)\text{-NaCl-KCl}$ ,  $\text{Ni}$  ( $A = 0.30\text{cm}^2$ )
- $850^\circ\text{C}$ ,  $\text{LaCl}_3(3.9\text{wt}\%)\text{-NaCl-KCl}$ ,  $\text{Ni}$  ( $A = 0.30\text{cm}^2$ )



图2 镍电极在750℃, LaCl<sub>3</sub>(7.2wt%)-NaCl-KCl熔体中电沉积后的电位-时间曲线(电沉积条件:  $I = 50\text{mA}$ ,  $t = 50\text{s}$ )

Fig. 2 Potential-time curve of nickel electrode after electrodeposition in LaCl<sub>3</sub>

(7.1wt%)-NaCl-KCl at 750℃

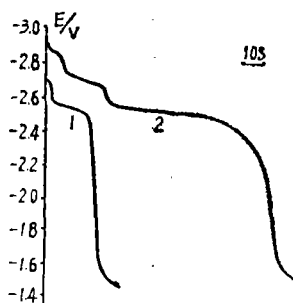


图3 镍电极在850℃, LaCl<sub>3</sub>(3.9wt%)-NaCl-KCl熔体中电沉积后的电位-时间曲线(电沉积条件: 1.  $E = -2.8\text{V}$ ,  $50\text{s}$ , 2.  $E = -3.0\text{V}$ ,  $30\text{s}$ )

Fig. 3 Potential-time curves of nickel electrode after electrodeposition in LaCl<sub>3</sub>

(3.9wt%)-NaCl-KCl at 850℃

此, 可以认为图3曲线1的第一台阶和曲线2的第二个台阶相应于LaNi<sub>3</sub>与La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>。图3曲线1的第二台阶和曲线2的第三个台阶属于LaNi<sub>5</sub>。

### 2.3 电解试验 不同温度下电解的结果见表1。

表1 电解试验结果

Tab. 1 Results of electrolytic experiments

温度 (°C)	电流 (A)	电流密度 (A·cm <sup>-2</sup> )	LaCl <sub>3</sub> (wt%)	合金组成 (wt%)		稀土电流效率 (%)
				La	Ni	
850	25	7.3	28.9	90.0	10.0	58.2
850	25	10.9	32.7	96.2	3.8	73.5
850	25	14.5	28.9	93.5	6.5	73.1
850	25	14.5	18.9	84.0	16.0	41.7
800	25	10.9	30.0	93.5	6.5	8.1
750	25	10.9	25	/	/	/

由此可以看出: ①温度为850℃电流密度从7.3A·cm<sup>-2</sup>升高至10.9A·cm<sup>-2</sup>时, 电流效率几乎不变; 这说明电流密度应控制在适当范围内。②850℃下当LaCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl熔体中含LaCl<sub>3</sub>约30wt%时, 可以得到较好的电解效果。当LaCl<sub>3</sub>的含量低于20wt%时, 电流效率急剧下降。③实验温度以850℃为宜。低于800℃, 合金凝聚较差, 电流效率明显下降, 低于750℃时, 几乎得不到合金产品。高于850℃时, 虽然熔体粘度小, 对电解有利, 但因温度太高, 熔体挥发损失太大。

根据以上分析,电解的较适宜的条件:温度为850℃,电流密度控制在 $10\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 附近,  $\text{LaCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 熔体中含 $\text{LaCl}_3$ 的量在30wt%左右。

表2 合金的X-射线衍射分析结果

Tab. 2 Results analysed by X-ray diffraction of alloy

实验数据		LaNi标准数据		$\alpha$ -La标准数据	
强度	d值	强度	d值	强度	d值
33	3.26			60	3.29
100	3.02			100	3.04
68	1.70			100	1.71
38	1.41			10	1.41
46	3.34	40	3.40		
23	2.83	100	2.81		
51	2.66	40	2.64		
26	1.96	40	1.95		

由表2的分析结果可知,电解制取的液态合金,冷凝后的物相为稳定化合物LaNi及金属 $\alpha$ -La。由于电解时的反电势已达到镧的析出,故物相中存在 $\alpha$ -La是可以理解的。液态合金冷却到室温,低于电解温度才存在的合金化合物是会出现的。

### 参 考 文 献

- [1] Morrice E et al., *U.S. Bureau of Mines, Rept. of Inv.*, 1968, 7146
- [2] Picard G S et al., *Proc. 4th. Int. Molten Salt Symp.*, 1984, 84~585
- [3] Flengas S N et al., *J. Electrochem. Soc.*, 106(1959), 714
- [4] 盐川二郎等, *电气化学*, 33(1965), 417
- [5] Buschow K H J et al., *J. Less Common Metals*, 29(1972), 203

## Study on Preparation of Lanthanum-Nickel Alloy by Molten Salt Electrolysis

Hong Huichan\* Yang Qiqin Liu Guankun

### Abstract

The electrochemical behavior of nickel electrode at 750℃ and 850℃ in  $\text{LaCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  melts was studied by cyclic voltammetry and potential-time curves. The deposition of metallic lanthanum and the formation of more than one intermetallic compounds between nickel and lanthanum were found on the nickel electrode during the reduction process. Experimental results show that the suitable conditions for the electrolysis are about  $10\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  of current density, 30wt% of  $\text{LaCl}_3$  and at 850℃.

**Keywords** cyclic votammetry, electrodeposition, lanthanum-nickel alloy, potential-time curve

\*Department of Chemistry