

· 研究简报 ·

## 在NaCl-KCl和KCl熔体中钕离子的阴极还原

杨绮琴 王伟彬 丘开容 刘作聪\*

(化学系)

性能优越的钕铁硼永磁体<sup>(1)</sup>问世后,电解制备金属钕和钕铁合金的重要性便显现出来,因而研究钕离子Nd(III)阴极还原过程更具有实际意义<sup>(2,3)</sup>。

本文研究Nd(III)分别在NaCl-KCl、KCl熔体中,在铂、钼、钨电极上还原的电报过程。

## 1. 实 验

(1) 试剂与电极 99.5%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与分析纯NH<sub>4</sub>Cl作用,全部转化为NdCl<sub>3</sub>。NaCl、KCl均为分析纯试剂。

研究电极为铂、钼、钨丝,辅助电极为玻璃化碳,参比电极为Ag/AgCl(x=0.1),NaCl-KCl,不同温度的电位数值按文献[4]的数据进行计算,并由此把研究电极的电位换算为相对于氯电极的数值。

(2) 测量方法与仪器 适量的等摩尔NaCl-KCl置于石英槽中,在450℃下真空脱水,升温熔融达预定温度,放入研究电极、辅助电极和参比电极,在氩气氛下进行空白或加入NdCl<sub>3</sub>的电化学测量。

采用恒电流法测定研究电极的稳态极化曲线,电流范围从数十微安变化到数百毫安。用线性电位扫描法测定研究电极在不同扫描速度下的伏安曲线,扫描速度变化范围为2.5mv/s到200mv/s。主要测量和控制仪器为HDV-7晶体管恒电位仪,KS-1快扫描信号发生器、LZ3-200XY函数记录仪,以及WT-722型温度调节器。

## 2. 结 果 和 讨 论

1. 稳态极化曲线 图1曲线1是在720℃时用铂阴极在NaCl-KCl熔体测得的极化曲线,由它可知钠的析出电位为-3.28伏。曲线2是含有3.0wt%NdCl<sub>3</sub>的熔体中测定的极化曲线,除钠析出转折外,在-1.52, -2.34, -3.02伏等处出现转折。根据

本文1986年3月收到

中国科学院基金资助课题

\* 1984年毕业生

Mavicle和Hume的研究结果可知,在NaCl-KCl熔体中含有微量水时,在极化曲线上-1.6伏左右有一转折<sup>[6]</sup>。加入NdCl<sub>3</sub>会带进微量水,故-1.52伏的转折是由于微量水的还原所引起的。Bronsteins<sup>[6]</sup>研究Nd-NdCl<sub>3</sub>体系获知熔体中存在NdCl<sub>2</sub>,测定了Nd(III)/Nd(II)的表观电位E<sup>0'</sup>,800℃时其值为-2.05伏。此值虽与-2.34伏有差异,但因体系、温度并不相同,而且考虑到阴极极化,故可认为-2.34伏的转折是Nd(III)还原为Nd(II)。参照文献[7]的数据,算出720℃、3.0wt%NdCl<sub>3</sub>时的E<sub>Nd(III)/Nd(II)</sub>为-2.953伏;若近似认为电极表面层处NdCl<sub>2</sub>的浓度为3.0wt%,则可算出E<sub>Nd(III)/Nd(II)</sub>为-3.006伏。据此,可认为曲线2上-3.02伏的转折相应于反应Nd(III)+2e=Nd。鉴于E<sub>Nd(III)/Nd(II)</sub>与E<sub>Nd(II)/Nd(I)</sub>接近,故不能因为Nd(III)的分步还原而排除Nd(III)+3e=Nd的反应。

图1曲线3与曲线4分别为720℃含5.0wt%NdCl<sub>3</sub>与800℃含3.0wt%NdCl<sub>3</sub>的铂阴极极化曲线,它们的走向与曲线2相同,表明在铂阴极上进行的反应与上述的相同。

在KCl熔体中,Nd(III)的铂阴极上还原的情况与含NdCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl熔体的情况相似。图2曲线2是在KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中测得的结果,-1.56、-3.19伏的转折分别相应于微量水的还原、钾的析出。根据其余转折点电位,可以认为在KCl熔体中Nd(III)在铂阴极上还原时,依次发生Nd(III)还原为Nd(II)和析出Nd的反应。

用钼、钨阴极在KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中测得的稳态极化曲线如图2曲线3、4所示,在曲线上观察不到-2.3伏附近的转折点,而在-3.0伏左右的转折却是明显的。由此看来,在这些电极上Nd(III)分步还原的可能性是不大的。

2. 线性扫描伏安曲线 为了验证上述实验结果,进一步采用线性电位扫描法研究

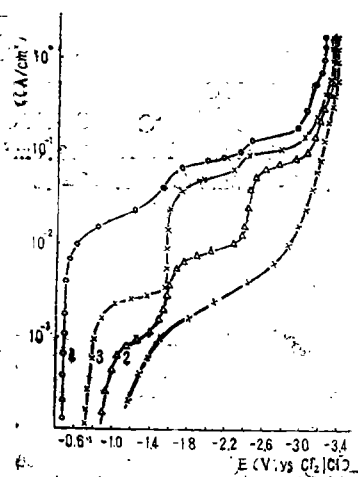


图1 NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中铂阴极极化曲线

1. 720℃, NaCl-KCl;
2. 720℃, NdCl<sub>3</sub>(3.0wt%);
3. 720℃, NdCl<sub>3</sub>(5.0);
4. 800℃, NdCl<sub>3</sub>(3.0)

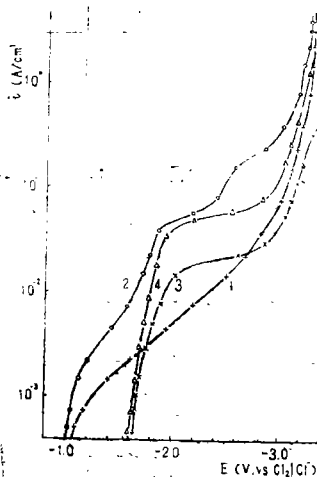


图2 KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中铂、钼和钨阴极极化曲线(850℃)

1. Pt, KCl;
2. Pt, KCl-NdCl<sub>3</sub>(3.4wt%);
3. Mo, KCl-NdCl<sub>3</sub>(2.0);
4. W, KCl-NdCl<sub>3</sub>(3.4)

Nd(III)的阴极还原。用铂阴极所得的720℃时的伏安曲线如图3曲线3-6所示。扫描速度从2.5mv/s到200mv/s改变近百倍,在-2.4伏左右和-3.0伏附近都出现还原波。这两个电位与稳态极化曲线的数值相近,进一步证实在铂电极上进行的反应是Nd(III)还原为Nd(II)和析出Nd。

在NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中用铂阴极测得的750℃、800℃的扫描伏安曲线见图3曲线1、2,其情况亦类似于图3曲线3-6,故可认为在这些温度下,在铂电极上Nd(III)的阴极还原可分步进行。

不同扫描速度下,在KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体(850℃)中的铂阴极扫描伏安曲线(见图4)上,在-2.3伏附近开始发生第一个电流峰,在约-2.9伏处电流又再次明显上升,这都表明在KCl熔体中Nd(III)在铂电极上是分步还原的。

图4曲线1在-3.1伏左右,可看出还有一个转折,这是钾析出引起的,由于钾析出电位在NdCl<sub>3</sub>浓度较低时是与碱金属析出电位接近的,在扫描速度较快时难以分出两个转折,尤其是在NaCl-KCl熔体中更难观察出来,因为钠的析出电位比钾的析出电位更正。图4曲线1是在含NdCl<sub>3</sub>的KCl熔体中测定的,由于扫描速度较慢,因此可看出钾析出的转折,这与稳态曲线的情况相似。

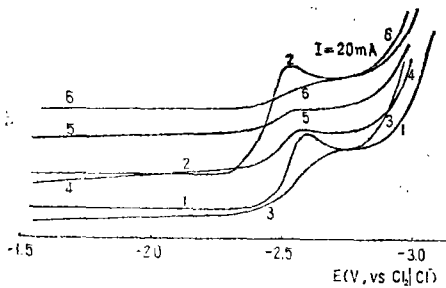


图3 NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中铂阴极的扫描伏安曲线

1. 750℃, 2. 800℃ (Pt: A = 0.24cm<sup>2</sup>, V = 50mv/s, NdCl<sub>3</sub> 4.7wt%)
3. V = 200mv/s, 4. V = 50,
5. V = 10, 6. V = 2.5 (Pt: A = 0.31cm<sup>2</sup>, 720℃, NdCl<sub>3</sub> 1.7wt%)

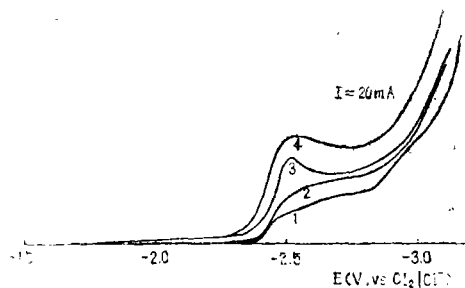


图4 KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中铂阴极的扫描伏安曲线 850℃, KCl-NdCl<sub>3</sub> (2.3wt%), Pt(A = 0.31cm<sup>2</sup>)

1. V = 2.5mv/s, 2. V = 10,
3. V = 50, 4. V = 200

从上面结果看来,无论在NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体还是在KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中,铂阴极上发生的钕离子还原为低价钕离子的反应,在我们试验的扫描速度范围内以及稳态极化情况下都能出现,不受极化速度的影响。

Пинченко等人<sup>[2]</sup>用铂电极测定400℃下LiCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体的极谱,只测得一个半波电位,而且相应的电极反应为Nd(III) + 3e = Nd,未发现Nd(III)的分步还原。我们的测量是在NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体和KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中进行的,测量温度比较高(720~850℃)。温度提高了300℃以上,可以大大加速反应的进行,因此在这两种熔体中,Nd(III) + e = Nd(II)的反应得以实现是可以理解的。

图5曲线3-6是NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中用铂电极测得的线性扫描伏安曲线,尽管

除了研究电极外,其他条件均与图3曲线3-6相同,但都没有在-2.3伏左右出现转折。各扫描曲线在-3.0伏附近,电流迅速增加,此电位与钕的析出电位很接近,因而在这里进行的是金属钕的沉积反应。当扫描速度较慢时在-2.8伏左右有小的电流波动,这不可能是Nd(III)还原为Nd(II)所引起的,因为电位不相符,电流也太低,故此这一小电流波动可能与极化时电极表面状态的变化有关。

在KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中Nd(III)在钨、钨电极上还原的情况(图5曲线1、2)与在NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>熔体中的情况(图3曲线3-6)类似,因而,可以认为在钨、钨电极上Nd(III)一步还原为Nd,即Nd(III)+3e=Nd。

在相同的熔体,相同的温度,相同的电流密度的条件下,不同材料的电极

上电极过程的差异,尤其是对某一电极反应的发生及其速度的影响,表明电极材料的活性差别很大。Nd(III)+e=Nd(II)在热力学上虽然较Nd(III)+3e=Nd容易进行,但在动力学上却有一定的困难。由于铂电极的活性较高,故使Nd(III)还原为Nd(II)的反应容易实现。钨、钨电极的表面对此反应不利,故难以实现。

从电解制取金属钕及其合金来说,低价钕离子的出现会降低电流效率,因为它们会在阳极上再度氧化,此后又在阴极上还原,如此反复进行下去便空耗了电流。因此选择铂来做阴极是不适宜的。这除了铂的价格昂贵外,还由于产生低价钕离子。低价钕离子的出现也会因在熔体中有金属钕存在时发生Nd+2Nd(III)=3Nd(II)反应所引起。事实上,在氧化物熔体中电解制取金属钕或其合金,电流效率一般都较低,这和电解体系中存在低价钕离子有关。

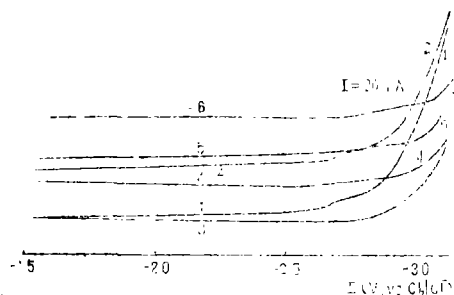


图5 钨、钨阴极扫描伏安曲线

1. W(A=0.16cm<sup>2</sup>), 2. Mo(A=0.31) 85°C, V=10mv/s, KCl-NdCl<sub>3</sub>(2.3wt)%;
3. V=200mv/s, 4. V=50, 5. V=10, 6. V=2.5 72°C, Mo(A=0.31cm<sup>2</sup>), NaCl-KCl-NdCl<sub>3</sub>(1.7wt%)

### 参 考 文 献

- (1) M.Sagawa et al., *J. APPL. Phys.*, 55 (1984), pt. 2A, 6, 2083.
- (2) И. Д. Панченко, И. М. Пенцало, Ю. К. Деллмарский, *Электрохимия*, 2(1966), 529.
- (3) В. К. Вальнев, Н. Ф. Дидора, *Изв. Сиб. Отв. Акад. Наук. СССР Сер. Хим. Наук*, 1968, 4, 26.
- (4) S. N. Flengas, T. R. Ingraham, *J. Electrochem. Soc.*, 102(1959), 714.
- (5) D. L. Mavicle, D. N. Hume, *ibid.*, 107(1960), 354.
- (6) H. R. Bronstein, *J Phys. Chem*, 73(1969), 1320.
- (7) П. М. Усов, В. М. Буторин, *Электрохимия*, 7(1971), 116.