

在氯化锂—氯化钾熔体中低价钛离子的电化学研究

刘冠昆 杨绮琴 沙励嫦
(化学系)

摘 要

用线性扫描伏安法和计时电位法研究了低价钛在LiCl—KCl低共熔体中的电化学行为。由Randles—Sevcik方程和Sand方程计算Ti(II)和Ti(III)在450°C, 520°C, 620°C和720°C的扩散系数, 得到扩散系数与温度的关系式和扩散活化能。

人们对熔盐电解制钛的方法进行了多年的研究, 试图用电解法代替目前工业上普遍采用的成本高的热还原法。虽然试验工作取得较大进展, 但目前仍未能实现工业化生产。由于电解试验主要是以钛的氯化物为原料, 采用NaCl—KCl或LiCl—KCl为熔体, 故研究钛的氯化物在这两种熔体中的电化学行为显得十分必要。国内、外对钛的氯化物在NaCl—KCl或LiCl—KCl熔体中的阴极还原过程已作过不少报导^(1,2,3,4,5), 但往往都是在较窄的温度范围内所获得的结果。720°C时钛的氯化物在NaCl—KCl熔体中的电化学行为, 我们已在另文讨论^(6,7)。本文对低价钛在LiCl—KCl熔体中的电化学行为作了进一步研究。我们采用计时电位法和线性扫描伏安法研究了低价钛的电极过程, 并计算了扩散系数和扩散活化能。

实 验

试验在石英电解槽中进行⁽⁸⁾, 以铂片为研究电极, 玻璃化炭为辅助电极, 银—氯化银为参比电极。所用参比电极的电位数值按文献⁽⁸⁾和⁽⁹⁾计算。

氯化锂(化学纯)在150°C下真空脱水, 然后按低共熔体组成所需量加入氯化钾(分析纯)。在HCl气流中升温熔融, 通氯除去微量水, 再用氩气赶走氯, 并经预电解尽量除去熔体中的微量杂质, 直至达到试验的电位范围内, 在电位—电流图上观察不到杂质波。低价钛盐采用阳极溶解法或由TiCl₄和钛反应的消化法制备。二价钛用量气法、三价钛用硫酸高铁铵法分析。测量用的主要仪器是XFD-8型超低频讯号发生器、JH2B晶体管恒电位仪和函数记录仪。

试验时用可控硅温度控制器维持在被测温度±1°C左右。在氩气氛中进行试验。

本文1982年8月收到。

结 果 和 讨 论

1. 线性扫描伏安法研究低价钛的阴极过程

在一定三价钛离子浓度下，控制阴极电位扫描速度和幅度，得到如图 1 所示的线性扫描伏安曲线。

(1) 三价钛离子还原步骤

在加入 Ti^{3+} 的阴极还原线性扫描伏安曲线上(图1)存在两个还原波。对图1第一个波作 $E - \lg \frac{I_p - I}{I}$ 图 (E 为电位, I_p 为峰电流), 得到一条直线(图 2)。从直线斜率算出电子转移数 $n = 0.92$, 表明这个波进行的为可逆单电子反应, 且产物是可溶的^[10], 因此可确定第一个波进行 $Ti^{3+} + e = Ti^{2+}$ 的可逆反应, 而第二个波应为 $Ti^{2+} + 2e = Ti$ 的反应。

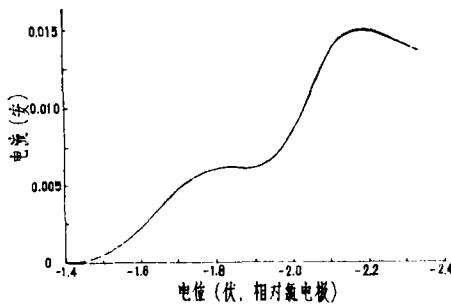


图 1 450°C LiCl-KCl 低共熔体中含 $Ti^{3+} 4.5 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³ 的线性扫描伏安图(铂电极面积 0.2 厘米², 扫描速度 1.04 伏/秒)

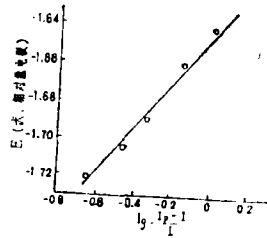


图 2 图 1 中第一个波的 $E - \lg \frac{I_p - I}{I}$ 图

(2) 三价钛离子的扩散系数

对于产物可溶的可逆反应, 可利用 Randles-Sevcik^[10, 11] 方程式:

$$I_p = 0.446AC(nF)^{3/2} \left(\frac{DV}{RT} \right)^{1/2}$$

(式中 A 电极面积, C 离子浓度, n 电子转移数, F 法拉第常数, D 扩散系数, V 扫描速度, R 气体常数, T 绝对温度) 来计算扩散系数。在扫描速度为 0.14—1.12 伏/秒的范围内, 测绘了不同温度下 Ti^{3+} 在 LiCl-KCl 低共熔体中的阴极还原线性扫描伏安曲线, 并取第一个波的峰电流 I_p 对扫描速度的平方根 $V^{1/2}$ 作图(图 3)。可得到通过

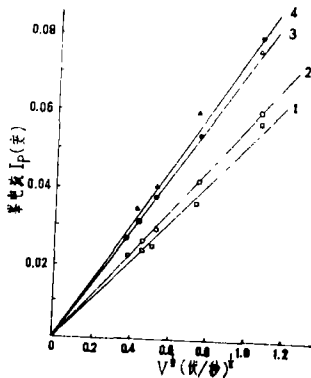


图 3 Ti^{3+} 的 $I_p - V^{1/2}$ 图
 1. 450°C $Ti^{3+} 11.0 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³
 2. 520°C $Ti^{3+} 11.4 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³
 3. 620°C $Ti^{3+} 13.7 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³
 4. 720°C $Ti^{3+} 13.7 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³
 (铂电极面积 0.5 厘米²)

原点的直线, 由直线斜率, 根据Randles-Sevcik方程式计算不同温度下 Ti^{3+} 的扩散系数为:

- 450°C $(3.0 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒
- 520°C $(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒
- 620°C $(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒
- 720°C $(5.9 \pm 0.6) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒

(3) 三价钛离子的扩散活化能

把不同温度下 Ti^{3+} 的扩散系数 D 作 $lgD - \frac{1}{T}$ 图, 得到一条直线(图4)。表示该直线关系的方程式为:

$$\ln D = -7.9 - \frac{3.6 \times 10^3}{RT}$$

这就是 Ti^{3+} 在 LiCl-KCl 低共熔体中扩散系数与温度的关系式。式中 3.6×10^3 卡/摩尔为 Ti^{3+} 的扩散活化能。

2. 计时电位法研究低价钛的阴极过程

控制阴极极化电流和极化时间, 得到图5所示的 Ti^{3+} 的阴极电位-时间曲线。

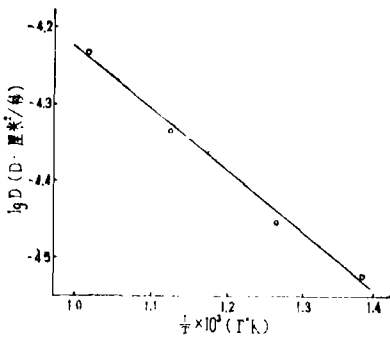


图4 在LiCl-KCl低共熔体中 Ti^{3+} 的 $lgD - \frac{1}{T}$ 图(线性扫描法)

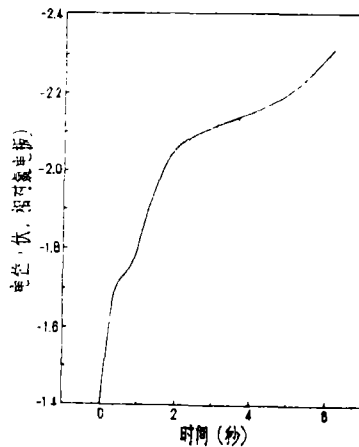


图5 450°C LiCl-KCl低共熔体中含 $Ti^{3+} 5.4 \times 10^{-3}$ 摩尔/厘米³ 的阴极电位-时间曲线(铂电极面积0.5厘米², 电流0.015安)

(1) 三价钛离子还原步骤

图5的阴极电位-时间曲线中, 出现了两个平台, 其相应的过渡时间

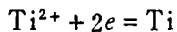
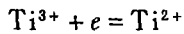
$\tau_1 = 0.60$ 秒和 $\tau_2 = 3.80$ 秒, $\tau_2/\tau_1 \approx 6.3$ 。在进行两个分步还原反应中已证明: ⁽¹²⁾

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{2n_2}{n_1} + \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2$$

在本试验中总的电子转移数 $n_1 + n_2 = 3$ 。若 $n_1 = 1, n_2 = 2$, 则 $\frac{\tau_2}{\tau_1} = 8$; 若 $n_1 = 2, n_2 = 1$, 则

$\frac{\tau_2}{\tau_1} = 1.25$ 。所以只有 $n_1 = 1$ 和 $n_2 = 2$ 才较符合试验结果。

在LiCl-KCl低共熔体中450℃时 $E_{Ti^{2+}/Ti^{3+}}^0 = -1.642$ 伏, $E_{Ti/Ti^{2+}}^0 = -2.062$ 伏^[13], 而上述两个平台相应的转折电位分别为-1.7伏和-2.1伏左右。因此可认为Ti³⁺的阴极反应为:



(2) 三价钛离子的扩散系数

在一定浓度范围内, 选择适当的极化电流和极化时间, 得到电位-时间曲线, 并计算相应的过渡时间(τ), 作 $I\tau^{1/2}-C$ (浓度)关系图(图6), 为通过原点的直线, 表明遵从Sand方程式^[12]:

$$\tau^{1/2} = \frac{nF\pi^{1/2}D^{1/2}AC}{2I}$$

(式中 π 为圆周率, 其他意义同前)。由直线的斜率和Sand方程式求得不同温度下Ti³⁺的扩散系数为:

450℃	$(3.2 \pm 0.6) \times 10^{-5}$ 厘米 ² /秒	620℃	$(5.0 \pm 0.9) \times 10^{-5}$ 厘米 ² /秒
520℃	$(4.3 \pm 0.7) \times 10^{-5}$ 厘米 ² /秒	720℃	$(5.9 \pm 0.7) \times 10^{-5}$ 厘米 ² /秒

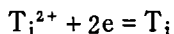
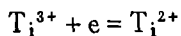
(3) 三价钛离子的扩散活化能

把不同温度下Ti³⁺的扩散系数作 $\lg D - \frac{1}{T}$ 图(图7)得一条直线。由此得到三价钛离子在LiCl-KCl低共熔体中扩散系数与温度的关系式为:

$$\ln D = -8.0 - \frac{3.3 \times 10^3}{RT}$$

式中 3.3×10^3 卡/摩尔为扩散活化能。

上面用线性扫描伏安法和计时电位法研究三价钛离子的阴极过程。两种方法的研究结果表明Ti³⁺在电极上的阴极反应是分两步进行的:



720℃时Ti³⁺在NaCl-KCl熔体中的扩散系数为 4.1×10^{-5} 厘米²/秒^[7], 而在LiCl-KCl熔体中则为 5.9×10^{-5} 厘米²/秒。后者比前者大, 说明LiCl-KCl低共熔体的粘度较小, 或者三价钛在NaCl-KCl中较在LiCl-KCl中更易形成络离子^[6]。

3. 计时电位法研究低价钛的阳极过程

控制阳极电流和极化时间, 得到图8所示的阳极电位-时间曲线。

(1) 二价钛离子的氧化步骤

图8中出现的第一个平台(电位转折)相应的电位在-1.7伏左在。根据文献^[13]可知

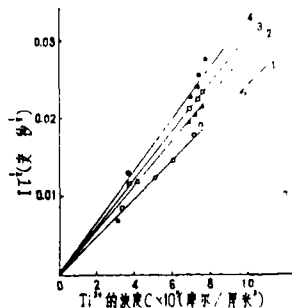


图6 Ti³⁺的 $I\tau^{1/2}-C$ 关系图

1. 450℃, 2. 520℃, 3. 620℃, 4. 720℃ (铂电极面积0.5厘米²)

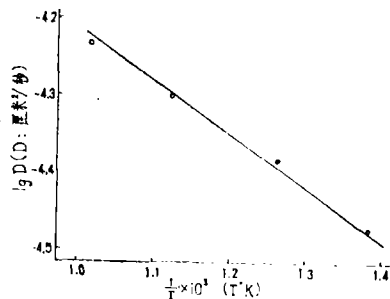


图7 在LiCl-KCl低共熔体中Ti³⁺的 $\lg D - \frac{1}{T}$ 图(计时电位法)

在450°C 时 $E_{Ti^{2+}/Ti^{3+}}^0 = -1.642$ 伏, 而 $E_{Ti^{2+}/Ti^{4+}}^0$ 及 $E_{Ti^{3+}/Ti^{4+}}^0$ 与 -1.7 伏相差颇大, 所以可以认为 Ti^{2+} 的阳极氧化反应的第一步是 $Ti^{2+} = Ti^{3+} + e$, 随后则进行 $Ti^{3+} = Ti^{4+} + e$ 的反应。

(2) 二价钛离子的扩散系数

在某一 Ti^{2+} 的浓度下, 选择适当的阳极电流和极化时间, 从得到的阳极电位—时间曲线中计算过渡时间, 并作 $\tau^{1/2} - \frac{1}{I}$ 图, 得到一条直线 (图 9)。由直线的斜率和根据 Sand 方程式计算得到二价钛离子在 $LiCl - KCl$ 低共熔体中 450°C 时的扩散系数为 $(5.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ 厘米²/秒。 Ti^{2+} 在其他温度下的扩散系数也可以通过作 $I\tau^{1/2} - C$ 图 (图10) 得到。这也是一条直线, 从这直线的斜率和 Sand 方程式计算得到 Ti^{2+} 在不同温度下的扩散系数为:

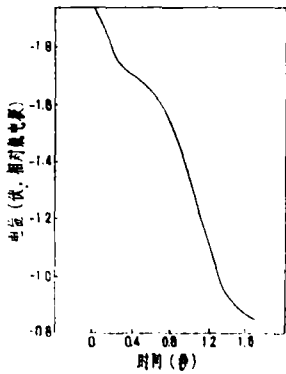


图 8 Ti^{2+} 的阳极电位—时间曲线
(450°C $LiCl - KCl$ 低共熔体中含 $Ti^{2+} 4.6 \times 10^{-5}$, $Ti^{3+} 25.3 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³; 铂电极面积 0.5 厘米², 电流 0.038 安)

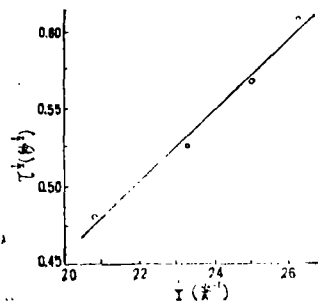


图 9 Ti^{2+} 阳极氧化的 $\tau^{1/2} - \frac{1}{I}$ 关系图
(450°C $LiCl - KCl$ 低共熔体中含 $Ti^{2+} 4.6 \times 10^{-5}$ 摩尔/厘米³, 铂电极面积 0.81 厘米²)

- 520°C $(6.9 \pm 0.7) \times 10^{-5}$ 厘米²/秒
- 620°C $(9.0 \pm 1.0) \times 10^{-5}$ 厘米²/秒
- 720°C $(11.3 \pm 0.8) \times 10^{-5}$ 厘米²/秒

(3) 二价钛离子的扩散活化能

把上面得到的不同温度下 Ti^{2+} 的扩散系数作 $\lg D - \frac{1}{T}$ 图 (图11), 得到一条直线, 表示这直线的方程式是

$$\ln D = -7.1 - \frac{3.9 \times 10^3}{RT}$$

这就是二价钛离子的扩散系数与温度的关系式。式中 3.9×10^3 卡/摩尔为 Ti^{2+} 的扩散活化能。

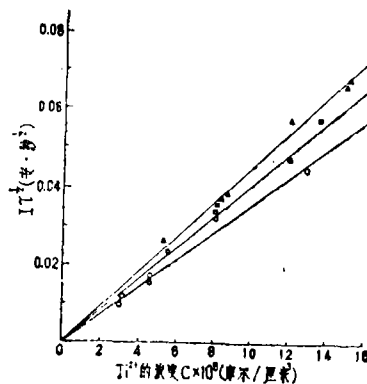


图10 Ti^{2+} 的 $I\tau^{1/2} - C$ 关系图
1. 520°C, 2. 620°C, 3. 720°C
(铂电极面积 0.5 厘米²)

从以上 Ti^{3+} 与 Ti^{2+} 在 $LiCl-KCl$ 低共熔体中的扩散系数看出,在相同温度下, Ti^{2+} 的扩散系数比 Ti^{3+} 的扩散系数大一倍左右,这可能与三价钛较多地以络离子($TiCl_6^{3-}$ 或 $TiCl_4^-$ 等离子)存在,而二价钛主要以简单离子存在有关。在实际电解试验中^[14]得到: Ti^{2+} 占优势的熔体中钛结晶较粗大,电解效果好。其原因在于熔融盐电解过程,采用的电流密度较大,往往使扩散步骤变得更为重要。而 Ti^{2+} 的扩散系数大,以简单离子存在,电解中极化较小,有利于生成颗粒较粗大的钛结晶,从而提高电流效率和产品质量。

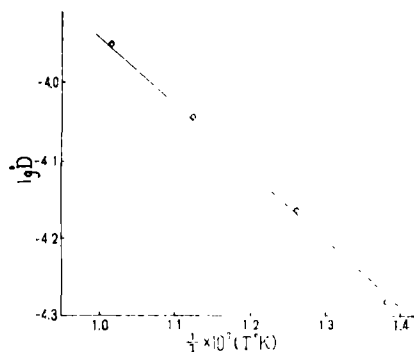
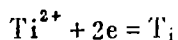
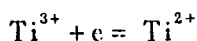


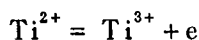
图11 在 $LiCl-KCl$ 低共熔体中 Ti^{2+} 的 $lgD - \frac{1}{T}$ 计时电位法

结 论

1. 在 $LiCl-KCl$ 低共熔体中, Ti^{3+} 的阴极过程是



Ti^{2+} 的阳极过程是



与在 $NaCl-KCl$ 熔体中的电极过程^[7]相同。

2. 用线性扫描伏安法和计时电位法测定了 Ti^{3+} 在 $LiCl-KCl$ 低共熔体中 $450^{\circ}C \sim 720^{\circ}C$ 温度范围内的扩散系数,两种方法得到的结果比较接近。

3. 用计时电位法测定了 Ti^{2+} 在 $LiCl-KCl$ 低共熔体中 $450^{\circ}C \sim 720^{\circ}C$ 范围内的扩散系数。与 Ti^{3+} 的扩散系数比较表明 Ti^{2+} 更多地以简单离子存在。

4. 得到了 Ti^{3+} 扩散系数和温度的关系式:

$$\ln D = -8.0 - \frac{3.3 \times 10^3}{RT}$$

Ti^{3+} 的扩散活化能为 3.3×10 卡/摩尔(计时电位法);

$$\ln D = -7.9 - \frac{3.6 \times 10^3}{RT}$$

Ti³⁺的扩散活化能为 3.6×10^3 卡/摩尔(线性扫描法)。

两种方法的结果比较接近。

5.得到了Ti²⁺的扩散系数和温度的关系式:

$$\ln D = -7.1 - \frac{3.9 \times 10^3}{RT}$$

Ti²⁺的扩散活化能为 3.9×10^3 卡/摩尔。

参 考 文 献

- [1] M. B. Смирнов, Л. А. Циовкина, Изв. Со. АН СССР, 1959, 10, 74.
 [2] R. Baboian, D. L. Hill and R. A. Bailey, *Can. J. Chem.*, 43(1965), 1, 197.
 [3] 彭端伍、张俊岳, 全国第一届冶金过程物理化学学术报告会论文集, 上海科技出版社, 1965, 528.
 [4] F. Quemper, D. Deroo and M. Rigaud, *J. Electrochem. Soc.*, 119(1972), 10, 1153.
 [5] E. Chassaing, F. Basile, G. Lorthioir, *J. Appl. Electrochem.*, 11(1981), 2, 187.
 [6] 中山大学学报(自然科学版), 1974, 4, 82.
 [7] 杨綺琴、刘冠昆等, 稀有金属(对国外发行版), 1(1982), 1, 38.
 [8] S. N. Flengas and T. R. Ingraham, *J. Electrochem. Soc.*, 106(1959), 8, 714.
 [9] А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский, Электроды Сравнения Для Распавленных Солей, 1965.
 [10] F. R. Clayton, G. Mamantov, D. L. Manning, *J. Electrochem. Soc.*, 120(1973), 9, 1193.
 [11] Richard S. Nicholson, Irving Shain, *Anal. Chem.*, 36(1964), 4, 706.
 [12] P. Delahay and G. Mamantov, *Anal. Chem.*, 27(1955), 4, 478.
 [13] J. A. Plambeck, *J. Chemical and Engineering Data*, 12(1967), 1, 77.
 [14] 大仓幸雄, 国外稀有金属, 1981, 2, 26.

Electrochemical Studies of Titanium Subchlorides in Molten LiCl-KCl Eutectic

Liu Guankun Yang Qiqin Sha Lichang

Abstract

Linear sweep voltammetry and chronopotentiometry were used to study the electrochemical behaviour of titanium subchlorides in molten LiCl-KCl eutectic. The diffusion coefficients of Ti(II) and Ti(III) have been calculated from Randles-Sevcik equation and Sand equation at 450°C, 520°C, 620°C and 720°C, respectively. The relationship of diffusion coefficient of these ions to temperature was obtained and then activation energy of diffusion of the ions has been found.