

四氯化钛电化还原机理的研究*

金属系稀有金属化学教研室**

从熔盐中电解四氯化钛生产钛是一种有前途的方法,因此对四氯化钛电化还原机理的研究引起了各国研究者的重视。

M. B. Смирнов^[1]研究了1比1氯化钠和氯化钾混合熔体中四氯化钛在钼电极上的阴极极化曲线。Б. ф. Марков^[2]用电流—电压曲线法研究了720℃下氯化钠和氯化钾混合熔体中四氯化钛的电化还原过程。F. Quemper^[3]研究了在氯化锂—氯化钠及氯化锂—氯化钾低共熔混合物熔体中四氯化钛在石墨阴极上的电化还原过程。其他一些研究者^[4,5,6]用极谱法研究了四氯化钛电化还原机理。但是他们所得的结果很不一致。

我们根据文献^{[1][3]}的工作,用钼和石墨作阴极测定了四氯化钛的阴极极化曲线,发现钼由于强烈腐蚀而干扰了结果,石墨电极重现性很差;而^{[4][6]}结果也不能从理论上解释。因此进一步研究四氯化钛阴极还原的机理很有必要。为此我们用铂阴极测定了四氯化钛的阴极极化曲线和充电曲线,并在此基础上提出了四氯化钛的电化还原机理。

实 验 部 分

一、试验装置

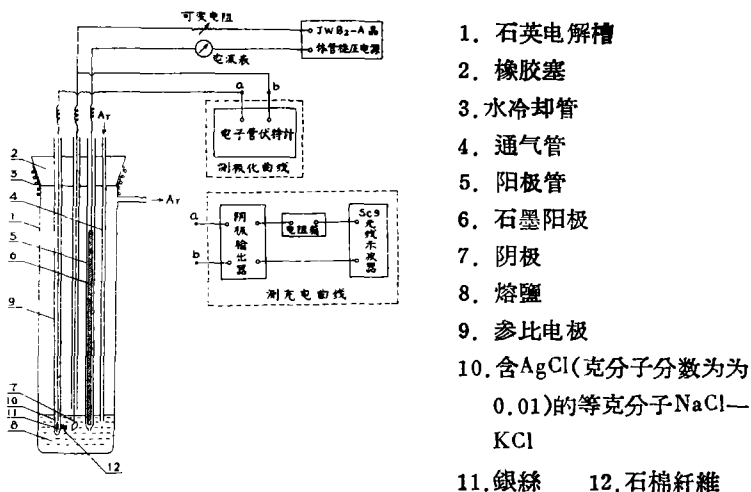
试验装置如图一所示。

石英电解槽的直径为7cm,高37cm,上塞一个橡胶塞,为了防止四氯化钛和橡胶塞的作用,在塞上涂一层薄的辉绿岩和水玻璃的混合物,并在100℃烘干。石英电解槽上部装有水冷却管。

测定极化曲线的阴极大小为0.5cm×0.5cm、总面积为0.5cm²,测定充电曲线采用直径为0.05cm、插入熔体中2cm、面积为0.32cm²的铂丝阴极。阳极为直径0.3cm的石墨棒,放在一个底部有一小孔的石英管内。

* 1974.7.20接稿

** 首届工农兵学员曾参加部分工作,



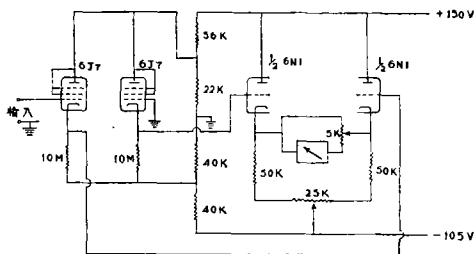
图一 试验装置示意图

参比电极采用银—氯化银电极，其相对于氯电极的电位为

$$E_{Ag/Ag^+} = E_{Ag/Ag^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln(xr)$$

E_{Ag/Ag^+}° 取文献〔7〕数据进行内插； r 为活度系数，等于1； x 为氯化银的克分子分数。

极化曲线的测量是用恒电流法。电解电流用JWB₂-A型晶体管稳压电源，输出电压0—15—30伏，最大电流1.5安。为了在较宽的电流范围下进行测量，用20千欧、1千欧、100欧三个不同数值的滑线电阻串联来调节极化电流。测量电流用了不同量程的五个电流表。电极电位的测量用自制的电子管伏特计，其线路如图二所示，输入级采用的是经挑选过的6J7，为了降低栅流，板压降低到40伏，灯丝电压降低到4伏，在栅极和其他极之间涂一层薄的石蜡。为了减少零点漂移及提高线性，线路用了二级差分阴极输出器。仪器经预热一小时后，栅流 10^{-10} — 10^{-11} 安，线性偏差在输入为±3伏时小于1%，零点漂移每小时小于3毫伏。



图二 电子管伏特计线路图

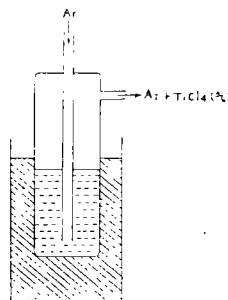
充电曲线的测量是用恒电流使铂丝阴极极化,测定电位随时间变化曲线。恒电流装置与极化曲线相同。用SC9光线示波器记录充电曲线。在把阴极与参比电极之间的电位输入光线示波器前,先经一电子管阴极输出器(自装),进行阻抗变换。并用一电阻箱与光线示波器串联,以调节灵敏度。光线示波器采用FC9—ⅡH振子,其工作频带为0—84赫芝,灵敏度为91mm/mA,内阻为1540欧,最大允许电流0.5毫安。电位读数误差为 ± 0.03 伏,记录纸速度选用8mm/秒。

二、药品

氯化钠和氯化钾为化学纯,并经500℃烘干二小时,在测定四氯化钛的阴极极化曲线与充电曲线时,盐再经过500℃真空干燥半小时,除去残余之水份。

参比电极所用的氯化银为分析纯,银丝纯度为99.98%。

含四氯化钛低共熔混合盐按下法制备:把分析纯的四氯化钛放在图三所示的玻璃容器内,容器又浸入135℃的石蜡油恒温槽内,通入氩气(纯度为99.98%,经浓硫酸、氯化钙脱水)至四氯化钛中,将带有四氯化钛蒸气的氩气通入放有氯化钠—氯化钾低共熔混合熔体的电解槽中。此法由于四氯化钛浓度不易控制,因此又采用了第二种方法,即用上法制成含四氯化钛较多的熔盐,冷却后分析其四氯化钛含量,然后按量配制成所需含量的混合熔盐。



图三 四氯化钛加料器

三、测量方法

电解槽内混合盐总量为200克,用WT—710型温度控制器控制温度,偏差为 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。先将带有参比电极及阳极的橡胶塞塞好,然后通氩除去电解槽内的空气,待参比电极内的盐熔融后,放入阴极便可进行测量。

测定极化曲线时,极化电流从小到大,在不同电流下测量其电极电位。测定完毕,将混合盐倒入瓷坩埚内,冷却,分析其四氯化钛含量^[8]。

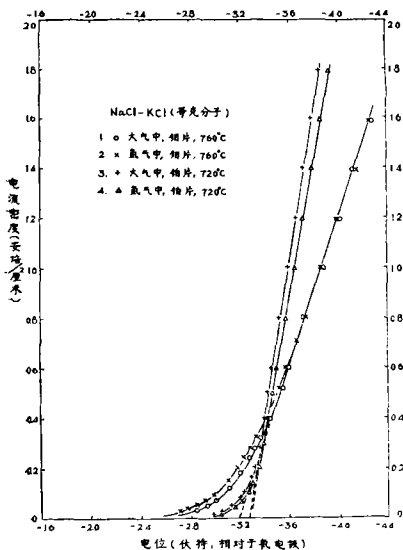
测定充电曲线时,先开动示波器记录纸马达,纪录铂丝的稳定电位,随即接通恒定电流数秒,把充电曲线记录下来。测毕取样分析四氯化钛的含量。

结果及讨论

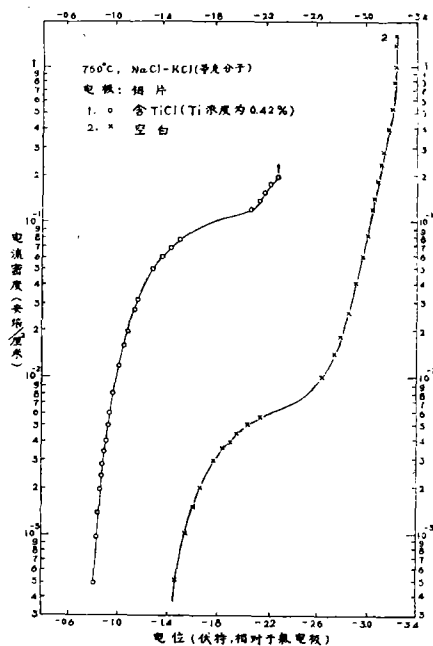
一、极化曲线

试验所得结果如图四、五、六所示。图五、六已对欧姆电位降进行了校正。图四曲线1、2为铜阴极在大气氛下及在氩气氛下氯化钠—氯化钾低共熔混合物熔体中

的阴极极化曲线。由图四1,2曲线看出,不同气氛对钠的析出电位并无影响,钠的析出电位均为-3.21伏。



图四 纯盐的阴极极化曲线



图五 钨为阴极的极化曲线

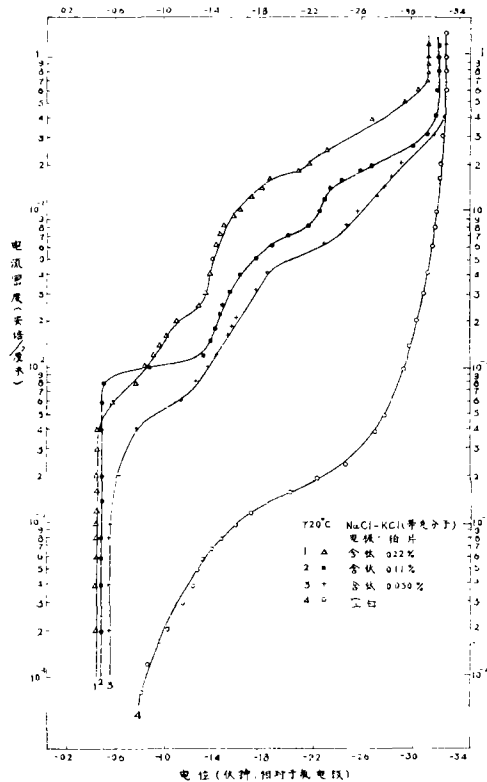
图五曲线1为760°C下四氯化钛在钨电极上的阴极极化曲线。由于钨在四氯化钛中强烈腐蚀而很快损坏,曲线重复二次都不能达到钠的析出电位,但和M.V.Смирнов测得的曲线基本一致。我们测得钨电极稳定电位为-0.81伏,Смирнов测得的也为-0.81伏。我们的曲线只有一个波,其电位为-2.1伏,相应于 Ti^{2+} 还原成金属钛,Смирнов测得的相应电位也为-2.1伏。所不同的是,在Смирнов的工作中, Ti^{2+} 还原波前存在一段电位— I_{gi} 的直线部分,而我们的工作中观察不到这段直线部分。由于钨的强烈腐蚀,观察到的仅仅是钨的自动溶解,并将四氯化钛还原成低价钛,而观察不到四氯化钛还原的波。后者可能为自动溶解的极限扩散电流所掩盖了,因此用钨电极研究四氯化钛电解还原是不适宜的。

在F.Quemper的工作中应用了石墨电极测定了四氯化钛的阴极极化曲线。但是作者没有说明曲线的重现性如何。我们也采用了石墨电极来测定四氯化钛在氯化钠—氯化钾低共熔混合物熔体中的阴极极化曲线,结果发现重复性很差,所得结果也不能从理论上解释。

为此,我们应用了铂阴极。在文献^[4,5,6]中都曾应用了铂微电极测定四氯化钛的熔盐极谱,结果只获得了一个波,很难解释。

图四曲线3、4为铂片在大气氛及氩气氛下，氯化钠——氯化钾低共熔混合物熔体中的阴极极化曲线。在大气下钠的析出电位为-3.27伏，在氩气下为-3.28伏，说明氧对钠的析出电位基本无影响，这与铜片的结果相符。

图六为720°C不同钛含量时，四氯化钛在铂电极上的阴极极化曲线，曲线的第一段为铂电极的稳定电位，其数值为-0.46伏——-0.56伏。实验表明，铂电极在含四氯化钛的熔盐中的腐蚀速度不是很大，主要腐蚀是在熔盐与气相的界面上，这是由于氩气中微量氧引起的去极化作用所造成的。图六三条曲线第一个波的电位分别为-1.21伏，-1.30伏，-1.32伏(近似值) M.V.Смирнов^[9]测出在等克分子氯化钠——氯化钾中 $E_{Ti^{2+}/Ti^{4+}}^{\circ} = -1.592 + 2.85 \times 10^{-4}T$ ，可算出720°C时 $E_{Ti^{2+}/Ti^{4+}}^{\circ} = -1.31$ 伏，这与第一个波的电位是很接近的。另外 B.Ф.Марков^[2]在1.3伏下对四氯化钛进行恒电压电解，得到产物为80%二价钛。由上述二点说明第一个波为四价钛还原成二价钛。第二个波测得的电位分别为-2.30伏，-2.20伏，-2.07伏(近似值)。 $E_{Ti/Ti^{2+}}^{\circ}$ 的理论值^[9]为-1.90伏，实际测得的还原电位为-2.15伏^[1]及-2.0伏——-2.2伏^[10]。计算表明，四氯化钛电解还原过程中其他可能出现的电解还原的 E° 都正于-1.90伏，因此第二个波的唯一可能是二价钛还原成金属钛。必须指出，第一个波的重现性较好，而第二个波有时不会出现，因为第二个波的二价钛是第一个波的产物，是在测定第一个波时产生的，因此浓度较低，这样第二个波可能会被第一个波掩盖住，这就是第二个波有时不出现的可能原因。极化曲线的最后一段为钠离子放电，它不存在极限扩散电流。实验证明，含钛量愈大，钠的析出电位愈正。含钛0.05%，析出电位为-3.29伏；含钛0.11%，析出电位为-3.23伏；含钛0.22%时，析出电位变为-3.15伏。这可能是钛离子的去极化作用所造成的。当钛离子浓度很低时，这种作用就不明显了。由图看出，含



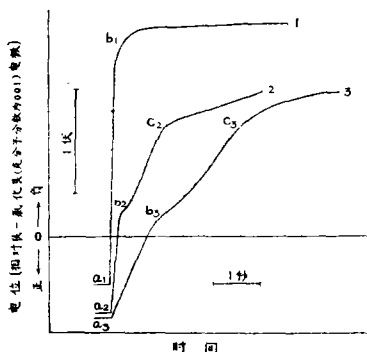
图六 铂为阴极的极化曲线

钛量愈大，钠的析出电位愈正。含钛0.05%，析出电位为-3.29伏；含钛0.11%，析出电位为-3.23伏；含钛0.22%时，析出电位变为-3.15伏。这可能是钛离子的去极化作用所造成的。当钛离子浓度很低时，这种作用就不明显了。由图看出，含

钛量愈高，钛离子的还原波也愈高，这是符合一般规律的。

二、充电曲线

为了验证极化曲线得出的四氯化钛电解还原机理，进一步测量了充电曲线，所得结果如图七与表一所示。



图七 阴极充电曲线

1. NaCl—KCl(等克分子), 阴极电流密度86毫安/厘米²
2. TiCl₄(含Ti 0.105%) + NaCl—KCl, 阴极电流密度56毫安/厘米²
3. TiCl₄(含Ti 0.076%) + NaCl—KCl, 阴极电流密度25毫安/厘米²

表一 充电曲线转折点电位

转折点		a ₁	a ₂	a ₃	b ₁	b ₂	b ₃	c ₂	c ₃
电位(伏)	相对银—氯化银电极	+0.49	+0.68	+0.72	-1.93	-0.23	-0.21	-0.97	-1.02
	相对氯电极	-0.74	-0.55	-0.51	-3.16	-1.46	-1.44	-2.20	-2.25

图七曲线1是氯化钠——氯化钾低共熔混合物熔体的阴极充电曲线。充电曲线只有一个波，其转折点电位(b₁)为-3.16伏(相对于氯电极，下同)，表明这是钠析出。铂丝在氯化钠——氯化钾低共熔混合物熔体中的稳定电位(a₁)为-0.74伏，这些结果都和极化曲线的结果相接近。

图七曲线2、3是含四氯化钛的阴极充电曲线。曲线2的a₂点与曲线3的a₃点是铂丝的稳定电位，其值约为-0.5伏，与极化曲线采用铂片的数据相符。两条充电曲线都有两个波。第一个波的电位为-1.4伏左右(b₂, b₃)，根据前面极化曲线的讨论，这是接近 $B^{\circ} Ti^{2+}/Ti^{4+}$ ，可以认为这个波是四价钛还原为二价钛。第二个波的电位约为-2.2伏(c₂, c₃)，接近二价钛还原为零价钛的电位，所以第二个波可能是二价钛还原为金属钛。因此，可认为四氯化钛电化还原包括两个过程：四价钛还原

为二价钛，二价钛还原为金属钛。

从上可见，由充电曲线得出四氯化钛电化还原机理是和极化曲线的结果相一致的。

三、关于辅助阴极电位的选择

由极化曲线知道，在同一电流密度下，四氯化钛浓度不同时可发生不同的电极反应。因此我们认为控制辅助阴极的电极电位（或反电势）比控制电流更好，从极化曲线及充电曲线可知，控制辅助阴极电位在负于-1.4伏到正于-2.0—-2.2伏之间是适宜的。

结 论

1. 测定了等克分子NaCl—KCl熔体中的铂阴极极化曲线(760°C)及钨阴极极化曲线(720°C)，证明空气中氧及电极材料对钠的析出电位基本无影响。

2. 测定了720°C下含不同浓度四氯化钛的等克分子NaCl—KCl熔体中的铂阴极极化曲线，从铂阴极极化曲线看出，四氯化钛的电解还原机理为 $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti^0$ 。

3. 测定了720°C下含四氯化钛与不含四氯化钛的等克分子NaCl—KCl熔体的充电曲线，由此得出四氯化钛电解还原机理为 $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{2+} \rightarrow Ti^0$ ，与极化曲线所得结果相符。

4. 从极化曲线、充电曲线及文献^[2]的电解结果，在工艺上对辅助阴极的控制提出一些改进看法。

参 考 文 献

1. М.В. Смирнов и Л.А. Чижевкина, Изв. СО АН СССР, №10, 74(1959).
2. Б.Ф. Марков, Е.Б. Гитман и Е.П. Беякова, Укра. Хим. Жур., №27, 39(1961).
3. F. Quemper, D. Deroo & M. Rigaud, J.E.C.S. 119. 1353(1972).
4. J.O'M. Bockris et al, Nature, 178, 654(1956).
5. Sninze Okada, Z. Elektrochem., 62, 437(1958).
6. 彭瑞伍和張俊岳, 全国第一届冶金过程物理化学学术报告会论文集, 528页, 上海科技出版社, 1965年6月。
7. S.N. Flengas & T.R. Ingraham, J.E.C.S., 106, 714(1959)
8. 钛的冶金分析, 36页, 中国工业出版社, 1971年4月。
9. Н.А. Логинов, М.В. Смирнов, Труды Института Электрохимии УФАИ СССР, вып.3, 17 (1962)
10. 中山大学金属系稀有金属化学教研室。 研究报告, 1973年7月。