

文章编号: 1674-9669(2015)04-0006-04
DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2015.04.002

NaCl-KCl-Na₂WO₄ 共融体系的方波伏安法分析

廖春发, 房孟钊, 王旭, 汤浩, 罗林生

(江西理工大学冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要:采用三电极体系,应用方波伏安法分析 NaCl-KCl-Na₂WO₄ 共融体系的电化学特性,重点研究了钨(VI)离子的电化学行为,结果表明:W(VI)→W(IV)还原过程的特征峰与 W(IV)→W 的特征峰发生相互重叠, W(VI)离子的还原过程分 2 步,即:W(VI)→W(IV)→W,其中第 1 步 W(VI)→W(IV)过程可逆,第 2 步 W(IV)→W 过程不可逆。

关键词:NaCl-KCl-Na₂WO₄; 电化学行为; 钨离子; 方波伏安法

中图分类号:TF111.52;O646.1 **文献标志码:**A

Square wave voltammetry analysis of NaCl-KCl-Na₂WO₄ communion system

LIAO Chunfa, FANG Mengzhao, WANG Xu, TANG Hao, LUO Linsheng

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Characteristics of NaCl-KCl-Na₂WO₄ communion system was analyzed by three-electrode system and square wave voltammetry, focusing on the electrochemical behavior of the tungsten ion (VI). The results show that the characteristic peak of reduction process of W(VI)→W(IV) and W(IV)→W is overlapping, and the reduction process of tungsten ion(VI) is divided into two steps, that is W(VI)→W(IV)→W, of which the first step is reversible, while the second step, W(IV)→W, is irreversible.

Key words: NaCl-KCl-Na₂WO₄; electrochemical behavior; tungsten ion; square wave voltammetry

目前,工业使用的钨粉及其它用途所用的钨粉一般都是用氢还原三氧化钨的方法制取。随着钨的消费量不断增长,人们对金属钨材和钨金属制品的品种、型号有了更多、更高的要求,尤其是对钨粉质量的要求也越来越高。现有工艺越来越无法满足人们对于钨粉提出的新要求,因此很多科研工作者在不断地探索研制和生产超细钨粉的新工艺、新技术,其中,熔盐电解法被认为是制备钨粉较为有前途的方法之一^[1-3]。

熔盐电解制取钨粉的研究可以追溯到 20 世纪 60~70 年代^[4-5],有利用熔融的硼酸盐-钨酸盐电解体

系,从中电解沉积出了钨粉,但至今没有用于工业化生产。有利用电解钨的氟化物熔融盐体系得到了致密的钨镀层,且在以后的生产中实现了应用。到 20 世纪 90 年代,冯乃祥等^[6-7]采用 KCl-NaCl-WO₃ 和 KCl-NaCl-Na₂WO₄-WO₃ 体系电解制备得到金属钨粉。以往研究多以 WO₃ 作为原料,如能采用钨酸盐一步直接制取钨粉,则更能简化制取钨粉的工艺。而本文是以 NaCl-KCl 为电解质体系,Na₂WO₄ 为活性物质直接电解制取钨粉为基础^[8-15],采用方波伏安法分析钨(VI)离子的电化学行为,为 Na₂WO₄ 电解直接制备钨粉的电极过程研究提供一定的信息。

收稿日期:2015-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51074081)

作者简介:廖春发(1965-),男,教授,博导,主要从事有色金属分离研究工作,E-mail:liaochfa@163.com.

通信作者:王旭(1973-),男,副教授,主要从事电化学冶金方面的研究工作,E-mail:269338425@qq.com.

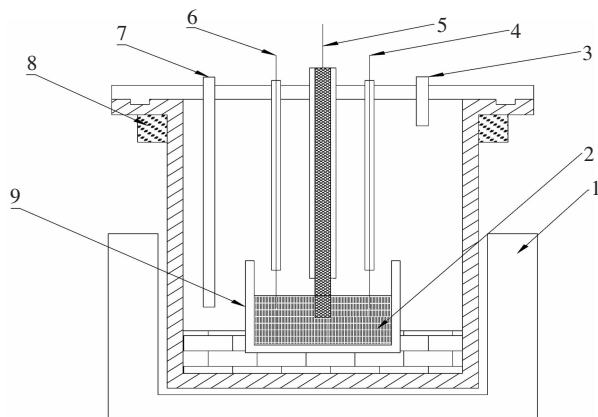
1 实验方法

1.1 实验原料

以 NaCl、KCl、Na₂WO₄ 为试剂,恒温 150 ℃ 烘干 24 h 备用.以直径为 1 mm 的钨丝为工作电极,直径为 9 mm 的钨棒为辅助电极,直径 0.5 mm 的纯铂丝为参比电极,钨棒和钨丝使用前用稀 NaOH 溶液煮沸 2 h,用蒸馏水清洗并烘干备用.

1.2 测量装置及设备

实验装置如图 1 所示,其中工作电极,辅助电极和参比电极用刚玉管保护.电极插入熔体的长度控制在 4 cm,电极间距约为 1 cm.使用 Autolab 电化学工作站进行测试,工作站包括 2 个部分,分别为 PGSTAT 30 恒电位仪和 BOOSTER 20 A 电流扩展.



1.电阻炉;2.熔盐;3.氩气出口;4.参比电极(铂丝);5.对电极(钨棒);6.工作电极(钨丝);7.氩气进口;8.冷却水;9.刚玉坩埚.

图1 测量装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment device

2 结果与讨论

NaCl-KCl-Na₂WO₄ 共融体系的方波伏安数据解析.由于方波伏安法具有更高的灵敏度和有效的抑制背景电流的影响^[16-17],因此,采用此法协同分析 NaCl-KCl-Na₂WO₄ 体系中 W(VI) 离子的电子转移步骤及还原过程.

对 NaCl-KCl-Na₂WO₄ (5 wt%) 熔盐体系方波伏安分析(扫描电位从 -2 V 扫至 0.8 V,扫描速率为 0.1 V/s,钨丝为工作电极)扫描曲线如图 2 所示,可以看出,在 0.5 V 和 -0.1 V 附近分别出现氧化峰 c 和还原峰 a.为了解决这种由于成核而引起的电信号分配不均匀对半峰宽产生影响,计算时只考虑曲线下降的部分,即:测量峰底与半峰之间的宽度,最后再乘以 2,就是半

峰宽.半峰宽 $W_{1/2}$ 与电子转移数存在如下的关系式可以对电极反应的电子转移数进行计算^[18-20]:

$$W_{1/2} = 3.52RT/nF \quad (1)$$

其中 $W_{1/2}$ 是半峰宽, R 是气体常数 (8.314 J/mol·K), T 是温度 (K), n 是电极反应的电子转移数, F 是法拉第常数 (96 485 C/mol).通过测量图 2 中曲线的半峰宽,可以计算出还原峰 a 的电子转移数, $n \approx 2$.因此推断钨酸根离子中 W(VI) 在电极过程中的还原是分 2 步完成的,且第 1 步还原反应为 $W(VI) \rightarrow W(IV)$.

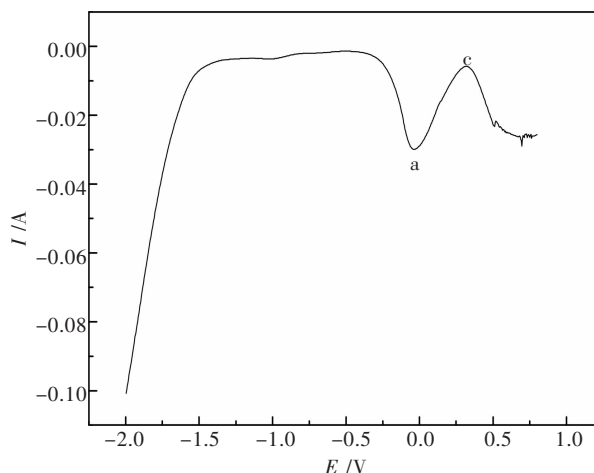


图2 700 ℃时 NaCl-KCl-Na₂WO₄ (5 wt%) 熔盐体系的方波伏安曲线

Fig.2 700 °C square wave curve of NaCl-KCl-Na₂WO₄ (5 wt%) molten system

为了避免实验过程中体系受到杂质及其他信号干扰的影响,避免造成实验数据的不可靠性,在 700 ℃ 时,对 NaCl-KCl-Na₂WO₄ (5 wt%) 熔盐体系在扫描速率为 0.1 V/s~0.5 V/s 下进行多次扫描,如图 3 所示,结果表明:同样在 0.5 V 附近出现了一个氧化峰 c,及在 -0.1 V 析出了一个还原峰 a,进一步确认了 W(VI) 还原反应的第 1 步是得到 2 个电子,还原为 WO₂;第 2 步是 W(IV) 再得到 4 个电子还原成 W 单质.因此,对 NaCl-KCl-Na₂WO₄ (10 wt%) 熔盐体系进行方波伏安曲线扫描(扫描电位从 -2.5 V 扫至 0.8 V,扫描速率为 0.1~0.5 V/s,钨丝为工作电极),如图 4 所示,可以得到在 -0.15 V 出现一个还原峰 a 和 -1 V 出现另一个还原峰 b, 0.18 V 附近出现一个氧化峰 c.且随着扫描速度的逐渐增大,还原峰 a 的峰电流逐渐增大,峰电位向负方向偏移;还原峰 b 的峰电位和峰电流变化不大.综上所述可知,熔盐体系中 Na₂WO₄ 浓度过低影响了 W(VI) 的电化学行为,也说明了还原峰 a 是 W⁶⁺ 被还原成 W⁴⁺ 的还原反应所致,而还原峰 b 是 W⁴⁺ 被还原成钨粉 W 所致.

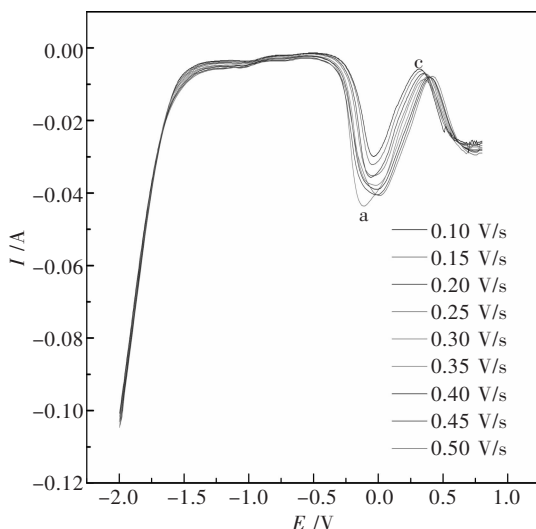


图 3 700 °C 时 NaCl-KCl-Na₂WO₄(5 wt%) 熔盐体系方波伏安曲线

Fig.3 Square wave curve of NaCl-KCl-Na₂WO₄ (5 wt%) molten system

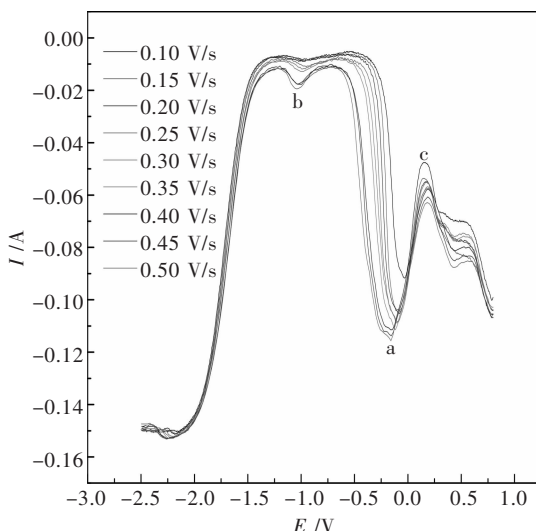


图 4 700 °C 时 NaCl-KCl-Na₂WO₄(10 wt%) 熔盐体系方波伏安曲线

Fig.4 Square wave curve of NaCl-KCl-Na₂WO₄ (10 wt%) molten system

根据图 3 与图 4 测得的数据,利用式(1),对不同扫描速率下的方波伏安曲线中的还原峰 a 与还原峰 b 的电子转移数进行计算,结果见表 1.可以得到,还原峰 a 是发生转移 2 个电子的还原过程;还原峰 b 是转移 4 个电子的还原过程。

为了验证 W(VI)→W 还原过程中的可逆性,采用峰值电流对扫描速率的平方根作图^[21],再进行数据拟合,所得结果如图 5、图 6 所示,可以得到拟合的斜线方程式分别为式(2)、式(3):

$$Y=2.135 \times 10^{-2} + 2.762 \times 10^{-2} X \quad (2)$$

$$Y=8.874 \times 10^{-2} + 3.741 \times 10^{-2} X \quad (3)$$

表 1 不同扫描速率下 NaCl-KCl-Na₂WO₄ 熔盐体系还原特征值

Table 1 Reduction characteristic value of NaCl-KCl-Na₂WO₄ molten salt system under different scanning rate

扫描速率 (V·s ⁻¹)	Na ₂ WO ₄ 含量 /wt%	电子转移数 n_a	电子转移数 n_b
0.10	5	1.7	3.5
	10	2.2	
0.15	5	1.7	3.5
	10	2.2	
0.20	5	1.7	3.5
	10	2.2	
0.25	5	1.6	3.5
	10	2.0	
0.30	5	1.5	3.5
	10	1.9	
0.35	5	1.5	3.5
	10	1.9	
0.40	5	1.5	3.5
	10	1.6	
0.45	5	1.5	3.5
	10	1.6	
0.50	5	1.5	3.5
	10	1.5	
平均值	5	1.6	3.5
	10	1.9	

考虑到数据取值过程中存在一定的误差,可以得出还原峰 a 的电流值与扫描速率的平方根组成的曲线呈线性关系,近似为一条过原点的直线,说明了 W(VI)→W(IV)的还原过程是一个可逆过程.为了进一步确定钨离子的还原过程存在可逆的还原过程,所以选取图 4 中扫描速率为 0.1 V/s 下的方波伏安曲线,可以得到,阴极还原峰 a 的峰值电流与阳极还原峰 c 的峰值电流的绝对值之比几乎相等,即 $|I_{pa}| \approx |I_{pc}| \approx 1$.随着扫描速率的增大,阴极峰值电流和阳极峰值电流的绝对值之比逐渐增大,在扫描速度较低条件下,比值变化不大,近似为 1,由此可以推得此过程为可逆过程;在扫描速度较高的条件下,比值逐渐大于 1,说明此过程为不可逆过程.综上所述可知, W(VI)→W(IV)的还原过程是一个可逆过程,且扫描速度越高,可逆性越低。

3 结 论

1) NaCl-KCl-Na₂WO₄ 体系方波伏安分析表明 W(VI)→W(IV)还原过程的特征峰与 W(IV)→W 的特征峰发生相互重叠, W(VI)离子的还原过程是分 2 步进行的。

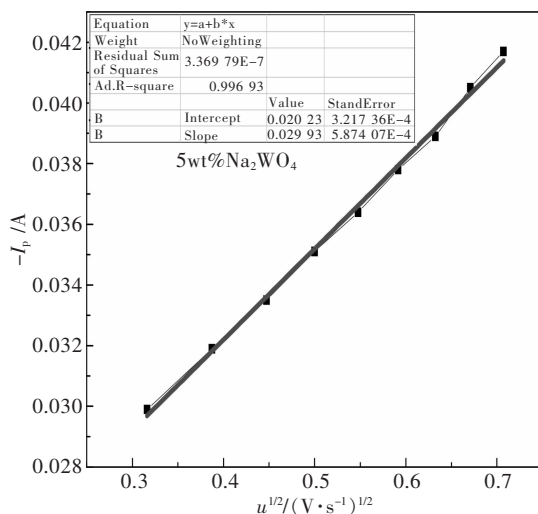


图 5 还原峰电流与扫描速率的平方根的关系
Fig.5 Diagram of reductive peak current and the square root of scan rate

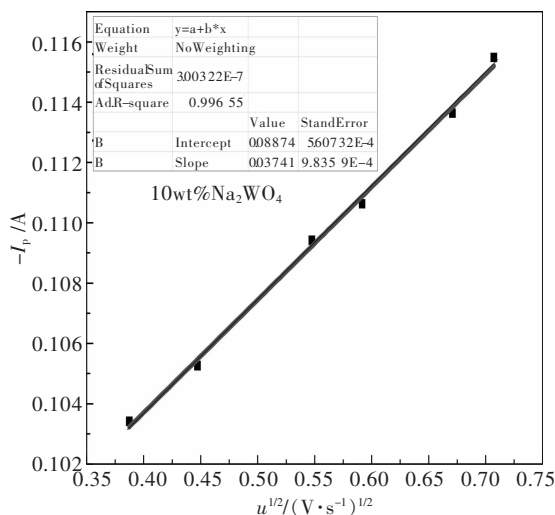


图 6 还原峰电流与扫描速率的平方根的关系
Fig.6 Diagram of reductive peak current and the square root of scan rate

2)通过电子转移数的计算, W(VI)还原反应的第 1 步是得到 2 个电子,还原为 WO₂,此过程可逆;第 2 步是 W(IV)再得到 4 个电子还原成 W,此过程不可逆。

参考文献:

[1] 张明杰,王兆文.熔盐电化学原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2006:34-35.

- [2] 谭栓斌,郭让民,刘建章,等.钨的冶金及其加工技术[J].中国钨业, 2007,22(1): 51-54.
- [3] 崔佳娜.我国钨冶炼工艺技术的发展及比较[J].稀有金属与硬质合金,2004,32(4):51-55.
- [4] Slatin,Harveg L. Electrolytic production of tungsten and molybdenum;United State,3297553[P].1967-01-10.
- [5] Kim J W, Lee D N. Electrowinning of tungsten from fused bath composed of calcium chloride, calcium oxide and tungstic oxide[J]. Daeh Hwah Hwo,1966,10:132-138.
- [6] 冯乃祥,孙阳,葛贵军.NaCl-Na₂WO₄-WO₃ 系熔盐电解法制备超细钨粉的研究[J].稀有金属,2001,25(5): 374-377.
- [7] 冯乃祥,刘希诚,孙阳.用熔盐电解法制备超细钨粉[J].材料研究学报,2001,15(4): 459-462.
- [8] Wang X, Liao C F.Preparation and characterization of tungsten powder through molten salt electrolysis in a CaWO₄-CaCl₂-NaCl system[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.2012, 31(3): 205-209.
- [9] 王旭,廖春发,杨文强,等.CaWO₄-NaCl-CaCl₂ 体系熔盐电解制备钨粉的表征与电化学分析[J].中国有色金属学报,2012,22(5): 1482-1487.
- [10] 廖春发,王旭,梁勇,等.一种熔盐电解制备钨粉的方法:中国, 201010527449[P].2012-05.
- [11] 王旭,廖春发.熔盐电解法制备金属钨粉的技术分析及发展前景[J].稀有金属,2011,35(4): 587-592.
- [12] 廖春发,杨文强,王旭,等.由钨酸盐熔盐电解直接制备钨粉的可行性分析[J].有色金属科学与工程,2011,2(4):4-6.
- [13] 杨文强,廖春发.由钨酸盐熔盐电解直接制备钨粉研究[D].赣州:江西理工大学,2011.
- [14] 王旭,廖春发,王坤.Na₂WO₄ 与 CaWO₄ 在电解制钨过程中的解离及离子运动形式分析[J].有色金属科学与工程,2013,4(5):39-43.
- [15] 王坤,廖春发.NaCl-CaCl₂-CaWO₄ 体系熔盐电解制备钨粉的研究[D].赣州:江西理工大学,2013.
- [16] 薛云,王倩,颜永得,等.在 LiCl-KCl-AlCl₃ 熔盐中直接电化学还原 Sm₂O₃ 及 Al-Sm 合金的形成[J].无机化学学报,2013(9):1947-1951.
- [17] Nourry C,Massot L,Chamelot P,et al.Neodymium and gadolinium extraction from molten fluorides by reduction on a reactive electrode[J].Journal of Applied Electrochemistry,2009,39:2359-2367.
- [18] 陈琼,韩伟.熔盐电解制备镁锂铝及镁锂铝基合金[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2011.
- [19] 黄莹,张密林.熔盐体系中镧系元素双峰效应及 Al-Li-Y 合金制备机理研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2013.
- [20] 唐浩,颜永得,张密林,等.MgCl₂ 在 LiCl-KCl 熔盐中的电化学特性[J].物理化学学报,2013, 29 (8):1698-1704.
- [21] 姜涛,韩伟.熔盐电解制备铝钽、铝镁钽中间合金及钽在铝电极欠电位沉积的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2013.