

文章编号:1673-9981(2012)01-0005-04

提高直接电脱氧法电流效率的研究进展*

郭春芳¹,张明²

1. 山东丝绸纺织职业学院,山东 淄博 255300;
2. 山东华伟银凯建材科技股份有限公司,山东 淄博 256410

摘要:简要总结了国内外直接电脱氧法制备金属及合金的发展现状.从电解材料、阴极活性改进及阴极制备条件等方面详细阐述了提高直接电脱氧法电流效率的研究进展,展望了直接电脱氧法未来的研究方向和发展趋势.

关键词:直接电脱氧法;电流效率;阴极活性

中图分类号:TF111.5 **文献标识码:**A

熔盐电解法(Kroll法)是工业生产中常用的制备金属及合金的方法,但其生产成本较高.1997年,剑桥大学材料系的Derek Fray, Tom Farthing和George Chen通过实验发现了一步还原金属氧化物制纯金属或合金的直接电脱氧法,简称“FFC法”^[1-3].FFC法易于操作和控制,减少劳动强度,缩短工艺流程,经济成本低,污染小,安全性好.但FFC法的电流效率较低,有时甚至不足50%.为此,国内外的研究人员做了大量研究工作,以期通过选择合适的电解材料和对阴极活性的改进等方法来提高直接电脱氧法的电流效率.

1 电解材料

1.1 坩埚材料

高筠教授等人^[4]提出,在直接电脱氧法中可采用的坩埚材料有钛、刚玉、石墨和不锈钢等,应根据对电解产物纯度的要求和坩埚在电解过程中所起的作用,选择合适的坩埚.如在低含氧量的条件下,采用钛坩埚较合适;高温时,由于坩埚的内外壁易形成多孔氧化物,熔盐会渗入孔中,延长脱氧时间.刚玉在高温下的物化性质稳定,应用广泛,但它会向熔盐

中释放O₂.石墨坩埚不含氧元素,但它的机械强度差,在反应后冷却时容易炸裂.不锈钢坩埚既可作反应器也可作辅助电极,较适合于制备合金,但电解时间较长时,易被熔盐电解出的酸性气体腐蚀.

1.2 电极材料

电极是电解槽反应器的重要组成部分^[5].电极材料一般应满足耐蚀、耐磨、耐久、电极反应稳定、导电性好及价格低廉等要求.阳极材料一般为Pt, Ni, Mo和C等难熔材料.目前,电脱氧实验均以石墨作阳极.从工业化生产和环境友好等角度考虑,石墨不是最佳的阳极材料.

阴极一般由金属氧化物或其混合物粉末经烧结、压片制备而成.使用时既可直接置于坩埚底部,也可用Kanthal导线固定.在工业化生产中,采用内置金属氧化物片的篮式阴极,并且对阴极与熔盐的质量比有一定的要求.

1.3 熔盐材料

碱金属和碱土金属的氟化物或氯化物,如CaCl₂, BaCl₂和K₂TiF₆等均是电脱氧法较好的熔盐材料.它们的蒸气压低、性质稳定、粘度小、导电性较好、对金属界面的张力较大,易溶于水,便于产物分

收稿日期:2011-07-11

* 基金项目:山东丝绸纺织职业学院科研项目(2010gc012)

作者简介:郭春芳(1977-),女,山东齐河人,讲师,硕士研究生.

离. CaCl_2 对氧和 CaO 具有较强的溶解能力,是电脱氧的首选熔盐材料.

目前,国内研究人员^[6-10]较多采用混合熔盐作为电解质,其熔点比单一熔盐低,既能满足实验要求,又能节省能源,降低成本.

2 阴极活性改进的研究进展

2.1 国外的研究进展

将金属氧化物或其混合物与粘结剂按一定的比例均匀混合后压制成片,制成预成型阴极,将其在一定的温度下烧结后,阴极的强度明显增加,避免了在电解过程中阴极被熔盐粉化,烧结后还增强了阴极片中粉体颗粒间的连接,使阴极易于钻孔和用导线固定.

近年来,随着研究工作的深入,阴极的制备方法不断得到改进.Chen等人^[11]以 $m(\text{TiO}_2):m(\text{H}_2\text{O})=5:2$ 把 TiO_2 和 H_2O 混合,浇铸成所需要的形状和尺寸的各种阴极坯,在室内自然干燥几小时后,在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结2 h制成 TiO_2 阴极.与压片制备的阴极片相比,该法制备的阴极片强度虽然略小但也能满足正常的工作要求,且其孔隙率较大,微观形貌分析表明,这种阴极中含有更多的球状颗粒,更有利于电脱氧反应的进行.

Suzuki^[12]通过在氧化物阴极中加入少量的单质Ca作为电解开始的引发剂,提高了电解效率,称为OS法.在OS法的基础上,日本东京大学的PARK I.I.等人^[13]提出了EMR法.将在 CaCl_2 熔盐中浸过的金属钛氧化物粉末或成型块盛在不锈钢容器中,还原剂Ca参与脱氧反应,生成金属Ti,同时金属Ti又与电解析出的还原剂Ca通过类似合金化过程蓄积,在另一场所进行Ca氧化,从而制得金属产物Ti,其纯度可达到99.5%.此法既降低了杂质含量,又提高了电流效率.

Qin等人^[14]研制的粉末微电极可在 CaCl_2 熔盐中直接电还原各种金属氧化物粉末,将该电极用于 TiO_2 的电脱氧取得了较理想的结果.

2.2 国内的研究进展

2.2.1 添加 CaCO_3 粉及石墨粉

许茜等人^[15]研究发现在 Nb_2O_5 粉中添加适量的石墨粉和 CaCO_3 粉,可增加烧结样品中的氧空位,提高其电化学反应活性,加快电解反应的速度,降低

能耗.邓丽琴等人^[16]的研究结果也得出了这一结论.

李珍等人^[17]以炭粉为造孔剂制备 TiO_2 电极,实验发现,若烧结后的 TiO_2 电极的孔隙率过高会使电极的机械强度过低,在与导线连接时,容易发生脆断,不易组装,并且在电解过程中容易脱落.适合电解使用的电极的孔隙率应控制在50%左右,此时造孔剂炭粉的含量为5%.

杜继红等人^[18-19]致力于采用电化学还原法由氧化物或混合氧化物制备合金时如何提高电流效率的研究,并取得了一定的成果.采用SEM,EDS及XRD分析了烧结后和电解后掺杂了不同比例的 CaCO_3 粉末的 TiO_2 阴极的形貌及成分,并考察了 CaCO_3 的掺杂量对电脱氧反应过程的影响.实验结果表明:在 TiO_2 阴极中掺杂 CaCO_3 粉末,经烧结后颗粒的尺寸和孔隙变大,且 CaCO_3 的掺杂量越多越明显;提高了电脱氧反应速度和电流效率;产物中金属钛的颗粒尺寸增大,且金属中的氧含量随 CaCO_3 的加入而明显降低.

李晴宇等人^[20]研究了添加不同摩尔分数的 CaCO_3 粉所制备的 ZrO_2 阴极,以石墨棒为阳极,在温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$,电解电压3.1 V的条件下,在 CaCl_2 熔盐中制备金属锆.实验结果证实,在 ZrO_2 中掺杂适量的 CaCO_3 ,形成钙钛矿结构的 CaZrO_3 相,使阴极具有离子-电子导电性,改善了阴极的性能,增加了阴极中的氧空位,提高了阴极的电化学反应活性并增大了阴极参加电解反应的有效面积,从而提高了电流效率,缩短了电脱氧时间.

2.2.2 添加有机粘结剂

在对电极进行烧结时,所添加的有机粘结剂会发生分解、气化排出,起到造孔的作用.李珍等人^[17]研究了在 TiO_2 粉中添加不同含量的聚乙烯醇有机粘结剂对电流效率的影响.在混料时随着加入的粘结剂含量的增加,粉体混合更均匀,更利于成型,且坯体的孔隙致密均匀,阴极的孔隙率也随之增大,有利于提高电脱氧反应的电流效率,但当聚乙烯醇的含量大于7%时,烧结后阴极的孔隙率过大,不利于电子离子的传导,反而降低了电流效率.

3 阴极制备条件

3.1 成型压力

成型压力是将金属氧化物粉末或其混合物制备成具有一定形状、尺寸和孔隙率阴极坯块的重要

工艺参数,对电流效率的影响较大。

李珍等人^[17]的研究表明,加压速度和保压时间对电极制备影响不大, TiO_2 阴极制备的成型压力范围为5~25 MPa。当压力低于5 MPa时,阴极坯体强度过低,难以组装,且在电脱氧反应过程时易粉化、断裂,电流效率低;当压力高于25 MPa时,阴极坯体极为致密,孔隙率小,同样会使电流效率降低。

郭春芳等人^[9]研究了成型压力对 ZrO_2 阴极片体微观形貌的影响及在不同压力下制备的阴极片在电脱氧反应过程中的表现,利用XRD谱分析了电脱氧产物的相组成。结果表明,在16 MPa下制备的阴极片,在电脱氧反应过程中的平均稳定电流最大。

3.2 烧结温度

烧结不仅能增加阴极片的强度,防止阴极在熔盐中粉化分散,还能减少阴极在熔盐中的溶解,适宜的烧结温度能增加阴极片的孔隙率,提高电流效率。李珍等人^[21]研究了烧结温度对 TiO_2 电极孔隙率的影响。结果表明, TiO_2 电极的孔隙率随温度的升高而降低,在900~1000 °C内, TiO_2 电极的孔隙率的下降速度较快;在1000~1100 °C内,孔隙率的下降速度逐渐减缓;当烧结温度高于1100 °C时, TiO_2 电极的孔隙率急速降低,故烧结温度选择在1000 °C较佳。郭春芳等人^[9]研究了烧结温度对 ZrO_2 阴极片微观形貌的影响。结果表明,在1000 °C烧结的阴极片孔隙大,便于熔盐渗入,且晶粒间连接紧密,便于电子传递,阴极化电离出的 O^{2-} 较容易脱离阴极片,进入熔盐,有利于提高电流效率。

3.3 电极间距

在直接电脱氧过程中,电极间电解质溶液的量 and 电极间距对电流效率都有影响,电解质溶液的量增大时,会因氧容量的增加而使电流效率增大,若增大电极间距,则会加长 O^{2-} 在电解质溶液中的迁移距离,使电流效率减小。廖勇等人^[22]研究了电极间距对直接电脱氧法制备多晶硅电流效率的影响。结果表明,在其他条件确定的情况下,当电极间距为4~7 cm时,电流效率较高。

4 结语

目前,国内外对直接电脱氧法已进行了深入地研究,确定合理的电脱氧工艺参数、改善电解过程

的技术经济指标、优化工艺条件、提高电流效率及阴极的反应活性等是研究的热点。随着对直接电脱氧法研究的进一步深入,电流效率的不断提高,直接电脱氧法将在冶金工业生产中得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] CHEN G Z, FRAY D J. Cathodic refining in molten salts: removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper[J]. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 155-164.
- [2] MOHANDAS K S, FRAY D J. FFC Cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis: an overview [J]. *Trans Indian Inst Met*, 2005, 57: 579-592.
- [3] FRAY D J, FARTHING T W, CHEN G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solution electrolysis in a fused salt: UK, PCT/GB99/01781[P]. 1998-06-05.
- [4] 高筠,周正,王岭,等. 电脱氧法工艺研究用熔盐电解材料[J]. *化学工程师*, 2007, 136(1): 42-45.
- [5] 李建中. 考虑双重孔隙度的多孔介质传热数学模型在冶金中的应用[D]. 沈阳:东北大学, 2003.
- [6] 邓丽琴,许茜,李兵,等. 电脱氧法由 Nb_2O_5 直接制备金属铌[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(4): 541-545.
- [7] 吴艳. 熔盐电脱氧法由金属氧化物制备 Nb_3Sn 化合物[D]. 沈阳:东北大学, 2005.
- [8] 胡晓锋,许茜. CaCl_2 - NaCl 熔盐电脱氧法制备金属钽[J]. *金属学报*, 2006, 42(3): 285-289.
- [9] 郭春芳. 直接电脱氧法由 ZrO_2 制备金属Zr的研究[D]. 淄博:山东理工大学, 2007.
- [10] 郭春芳,董云会,于先进,等. 电脱氧法直接制备金属锆[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(6): 1019-1023.
- [11] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten Calcium Chloride[J]. *Nature*, 2000, 407: 361-364.
- [12] SUZUKI R O. Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66 (1): 461-465.
- [13] PARK I I, TAKASHI A, TORU H O. Production of titanium powder directly from TiO_2 in CaCl_2 through an electronically mediated reaction[J]. *J Phy Chem Solids*, 2005, 66 (1): 410-413.
- [14] QIU G H, MA M, WANG D H, et al. Metal licity electrodes for investigation of powders: Electrochemical reduction of NiO and Cr_2O_3 powders in molten CaCl_2 [J]. *Electrochem Soe*, 2005, 52(1): E328-E336.

- [15] QIAN Xu, LI Qindeng, YAN Wu, et al. A study of cathode improvement for electro-deoxidation of Nb₂O₅ in a eutectic CaCl₂-NaCl melt at 1073K[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 396: 288-294.
- [16] 邓丽琴, 许茜, 马涛, 等. 电脱氧法制铌用阴极活性的改进[J]. *金属学报*, 2005, 41(5): 551-555.
- [17] 李珍, 孙建科, 常鹏北, 等. 熔盐电脱氧法制备金属钛中TiO₂电极孔隙率影响因素研究 I—粘结剂及成型工艺[J]. *材料开发与应用*, 2010, 25(2): 1-5.
- [18] 杜继红, 奚正平, 李晴宇, 等. 电化学还原TiO₂制备金属钛及反应过程的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(7): 1045.
- [19] 杜继红, 奚正平, 李晴宇. 掺杂的TiO₂阴极对熔盐电解的影响[J]. *稀有金属*, 2007, 31(3): 336.
- [20] 李晴宇, 杜继红, 奚正平, 等. 阴极掺杂提高熔盐电脱氧制备锆电解效率的机制[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(9): 1575-1579.
- [21] 李珍, 孙建科, 常鹏北, 等. 熔盐电脱氧法制备金属钛中TiO₂电极孔隙率影响因素研究 II—粘结制度及造孔剂[J]. *材料开发与应用*, 2010, 25(2): 6-9.
- [22] 廖勇, 张胜涛, 白晨光, 等. 熔盐电脱氧制多晶硅过程电流效率的影响因素[J]. *材料导报: 研究篇*, 2009, 23(8): 81-83.

Progress of improvement for current efficiency of direct electrodeoxidation

GUO Chunfang¹, ZHANG Ming²

1. *Shan dong silk textile vocational institute, Zibo 255300 China;*

2. *Shandong Huaei Jiancai Building Material Co.Ltd, Zibo 256410 China*

Abstract: This article briefly looks back to the development of preparing metal and alloy by direct electrodeoxidation, and elucidates the progress in enhancing current efficiency of direct electrodeoxidation from aspects of electroanalysis materials, cathode activity and the conditions of cathode preparation, and lastly it looks forward to the future research directions and trends of direct electrodeoxidation.

Key words: direct electrodeoxidation; current efficiency; cathode activity