

## 直接电脱氧法制备金属锆

郭春芳, 董云会, 于先进, 李德刚, 张丽鹏

(山东理工大学 化学工程学院, 淄博 255049)

**摘要:** 在 800 °C 下的 CaCl<sub>2</sub>-NaCl 混合熔盐中, 以烧结后的 ZrO<sub>2</sub> 片体作阴极, 高纯石墨碳棒作阳极, 在工作电压 3.1 V 时, 采用直接电脱氧法制备金属锆。研究不同烧结温度和压实压力对阴极片体的微观形貌及其对电脱氧反应过程的影响, 并利用 XRD 谱分析电脱氧产物的相组成。结果表明: 采用直接电脱氧法可以制备金属锆; 16 MPa、1 000 °C 时制备的阴极片电脱氧反应的平均稳定电流最大; 产物中既含有锆的低价氧化物 ZrO<sub>2-x</sub>, 也含有锆钙氧化物 CaZrO<sub>3</sub>。

**关键词:** 二氧化锆; 锆; 直接电脱氧

**中图分类号:** TG 146.4; TF 841.4

**文献标识码:** A

## Preparation of zirconium by direct electrodeoxidation

GUO Chun-fang, DONG Yun-hui, YU Xian-jin, LI De-gang, ZHANG Li-peng

(School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

**Abstract:** Direct electrodeoxidation was used to prepare metal zirconium in a CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt at 800 °C and 3.1 V, using sintered ZrO<sub>2</sub> pellets as cathode, and high pure graphite rods as anode. The effects of the sintering temperature and pressure on the micro-morphology of the ZrO<sub>2</sub> cathode were investigated. The composition of production of above-mentioned samples was analyzed by XRD. The results show that the metal zirconium can be prepared by this method, and that the electrodeoxidation current of ZrO<sub>2</sub> cathode is the biggest under the pressure of 16 MPa and sintering temperature of 1 000 °C, and also ZrO<sub>2-x</sub> and CaZrO<sub>3</sub> exist in the product.

**Key words:** zirconium dioxide; zirconium; direct electrodeoxidation

金属锆具有熔点高、耐腐蚀性好、热中子吸附截面小、力学性能优异等特点, 因而在石油化工、核反应堆、兵器工业和医疗器械等领域得到广泛应用<sup>[1-3]</sup>。目前, 国内外生产金属锆的方法主要有以下几种: 1) 用钠、钙或镁还原锆的氯化物; 2) 用钙、镁或铝还原 ZrO<sub>2</sub>; 3) 用钠或铝还原 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>; 4) 通过电解熔融锆的氯盐或氟盐; 5) 用钙或镁还原锆的氟化物; 6) 用碳或碳化物还原 ZrO<sub>2</sub>; 7) 热分解锆的卤化物。这些方法有的已实现工业生产, 有的尚处于实验阶段<sup>[1]</sup>。但上述工艺都存在生产成本低、工艺复杂、能耗大及环境污染等缺点, 因此有必要研究开发一种生产成本低、工艺简单、无污染的金属锆生产工艺。直接电脱

氧法是 2000 年由英国剑桥大学 Fray 等<sup>[4]</sup>发明的一种用金属氧化物制备金属单质的新方法<sup>[4]</sup>。迄今为止, 人们已经采用直接电脱氧制备了金属单质 Ti、Nb、Ta 和一些合金<sup>[4-13]</sup>。本文作者研究了采用直接电脱氧法以 ZrO<sub>2</sub> 为原料制备金属 Zr。

## 1 实验

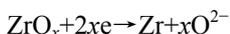
### 1.1 实验原理

本实验是以阴极电脱氧理论为基础<sup>[14]</sup>, 在 800 °C, 以 CaCl<sub>2</sub>-NaCl 为电解质, 用烧结后的 ZrO<sub>2</sub> 片体

作阴极,高纯石墨碳棒作阳极,在工作电压为 3.1 V 的条件下进行电解脱氧反应。

表 1 所列为 800 °C 下  $ZrO_2$ 、 $CaCl_2$  和  $NaCl$  的理论分解电压,计算中用到的热力学数据参见文献[15]。由表 1 可看出,800 °C 下  $ZrO_2$  的理论分解电压远小于熔盐的分解电压,因此电解电压控制在 3.23 V 以下,就能实现  $ZrO_2$  脱氧而无电解质分解。本实验工作电压为 3.1 V。电解开始后,阴极  $ZrO_2$  片体中的氧从阴极片体内部向片体与熔盐的界面扩散,并得到电子以  $O^{2-}$  进入熔盐,并通过熔盐迁移到阳极,在阳极表面放电、析出氧气。由于本研究采用高纯石墨作阳极,所以阳极产物为  $O_2$ 、 $CO$  或  $CO_2$ , 电极反应如下:

阴极反应



阳极反应

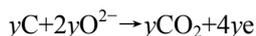
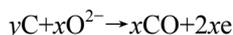


表 1 800 °C 时  $ZrO_2$ 、 $CaCl_2$  和  $NaCl$  的理论分解电压

Table 1 Theoretical decomposition voltage of  $ZrO_2$ ,  $CaCl_2$  and  $NaCl$  at 800 °C

Reaction	Theoretical decomposition/V
$Zr(s) + O_2(g) = ZrO_2(s)$	2.31
$Ca(l) + Cl_2(g) = CaCl_2(l)$	3.33
$Na(l) + 1/2Cl_2(g) = NaCl(l)$	3.23

## 1.2 实验试剂及仪器

主要试剂如下:  $CaCl_2$ (分析纯,天津市博迪化工有限公司),  $NaCl$ (分析纯,济南化学研究所),  $ZrO_2$ (分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心),高纯氩气(山东八三厂)。

实验装置采用自制不锈钢反应器,内置盛熔盐的石墨坩埚,配置 HC-300B 智能电压表和电流表,电源为 WYK-305B<sub>2</sub> 直流稳压稳流电源,如图 1 所示。原料  $ZrO_2$  粉纯度为 99.00%,通过孔径 100~125  $\mu m$  的分样筛;熔盐  $CaCl_2$  和  $NaCl$  混合研磨后采用孔径 88  $\mu m$  的分样筛过筛;采用高纯氩气为保护气体。采用日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪( $Cu K_{\alpha}$  辐射)分析电解后阴极产物的相结构组成;用 SSX-550 型扫描电子显微镜观察阴极片烧结前后及电解后产物的微观结构形貌;用计算机记录电解还原过程的电流变化。

## 1.3 实验方法

称取约 2 g  $ZrO_2$  粉末,压片( $d$  15 mm)、烧结、用台式钻床穿孔,用板牙将铁铬铝丝( $d$  1.8 mm)车丝后与  $ZrO_2$  片拧紧,制成阴极;将石墨碳棒清洗并打磨光滑,在 150 °C 下干燥,同样用台式钻床穿孔,用板牙将铁铬铝丝( $d$  1.8 mm)车丝后与石墨碳棒拧紧,制成阳极。按质量比 7:3 称取混合熔盐  $CaCl_2$ - $NaCl$ ,用玛瑙研钵混合均匀后,在马弗炉中 400 °C 下烘干、脱水备用。每次实验时,打开循环水,将坩埚电阻炉升温至 200 °C 左右预烧 1 h。快速取出熔盐放入石墨坩埚中,按图 1 所示固定阴阳极,盖好反应器盖,密封后,向反应器内通入 Ar,升温至反应温度,保温 10 min 后,连接直流电解线路。打开电解电源,调至 3.1 V,开始电脱氧实验,同时由计算机采集数据。

电解结束后,关闭电源和电阻炉,继续向反应器内通 Ar 和循环水。待反应器降至室温,关闭 Ar 和循环水。取出石墨坩埚置于水中冲洗掉熔盐,取出阴极片,经水洗、酸洗、室温晾干处理,放入干燥器中保存。检测前,取出阴极片,分成两部分:一部分制成小长方片体作 SEM 测定;另一部分研磨成粉末作 X 射线衍射测定。

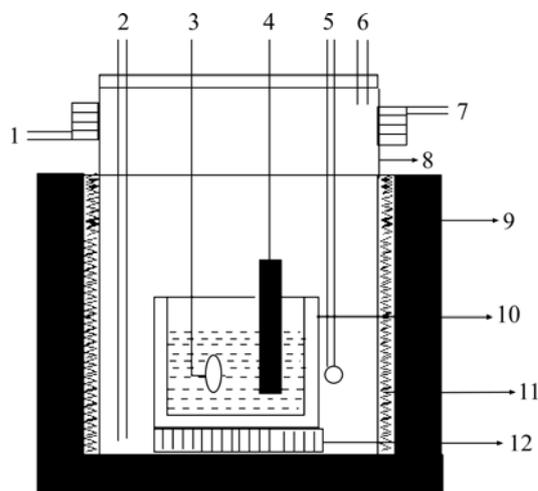


图 1 电解槽示意图

Fig.1 Schematic diagram of electrolytic cell: 1—Cooling water inlet; 2—Ar inlet; 3—Cathode; 4—Anode; 5—Thermal couple; 6—Ar outlet; 7—Cooling water outlet; 8—Stainless steel cell; 9—Electrical resistance furnace; 10—Graphite crucible; 11—Insulating layer; 12—Firebrick

## 2 结果与讨论

### 2.1 烧结温度对阴极片微观形貌的影响

烧结能够增加阴极片的强度, 可以防止阴极片在熔盐中的粉化分散, 同时降低阴极片在熔盐中的溶解度; 烧结还使  $ZrO_2$  片中的部分氧析出, 形成氧空位和缺陷, 减少  $ZrO_2$  阴极片的电阻。

本实验采用 16 MPa 压力压片, 分别在 800、1 000、1 100 和 1 200  $^{\circ}C$  下烧结 11 h 制备阴极片。图 2 所示为不同温度下  $ZrO_2$  阴极片烧结后的 SEM 像。由图 2 可见, 800  $^{\circ}C$  烧结的阴极片颗粒间孔隙密集, 晶粒呈球状, 晶粒间主要是点接触; 1 000、1 100 和 1 200  $^{\circ}C$  烧结的阴极片晶粒间孔隙较少, 晶粒呈不规则外形, 晶粒间以面接触为主。晶粒间的接触方式和大小不同导致电解效果不同, 面接触和大晶粒更有利于导电。1 000、1 100 和 1 200  $^{\circ}C$  烧结的阴极片的晶粒尺寸明显大于 800  $^{\circ}C$  烧结的阴极片。由于阴极片体的烧结团聚作用, 随烧结温度的增加, 孔隙率和比表面逐渐减小。1 000  $^{\circ}C$  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, 有利于脱氧反应的进行; 但 1 100 和 1 200  $^{\circ}C$  烧结的阴极片因团聚作用使颗粒急剧增大, 虽然晶粒间接触更紧密, 更有利于电子传递, 但  $O^{2-}$  从大块晶粒内部向晶粒间的孔隙扩散变得困难, 且阴极片过于致密, 比表面积和孔隙率

减小, 导致反应界面减少, 不利于脱氧反应的进行。考虑到阴极片硬度及能耗要求, 实验采用 1 000  $^{\circ}C$  作为烧结温度。

## 2.2 压实压力对阴极片微观形貌及电脱氧反应的影响

本实验分别采用 14、16 和 20 MPa 压力压片, 然后 1 000  $^{\circ}C$  烧结 11 h 制备阴极片, 分别电解 9 h 左右。

随着压实压力的增加, 阴极片整体体积收缩程度和硬度都相应增大。图 3 所示为不同压力下制备的  $ZrO_2$  阴极片烧结前后的 SEM 像。从图 3(a)、(b)和(c)可以看出, 随着压实压力的增大, 烧结前阴极片孔隙尺寸相应变小, 致密程度则相应增大; 从图 3(d)、(e)和(f)可以看出, 随着压实压力的增大, 烧结后阴极片颗粒之间的孔隙变得更小, 晶体颗粒之间更为密集, 致密程度相应变得更大。

图 4 所示为不同压力下制备的  $ZrO_2$  阴极片在电解中的  $I-t$  曲线图。由图 4 可见, 随着直接电脱氧时间的推移, 电流的变化趋势基本相似: 曲线先是迅速下降, 然后电解电流基本维持一个电流平台, 最后电解电流逐渐降低。烧结后的  $ZrO_2$  阴极片近似于半导体, 电解开始时, 靠近电极导线的  $ZrO_2$  先电解, 电子很快

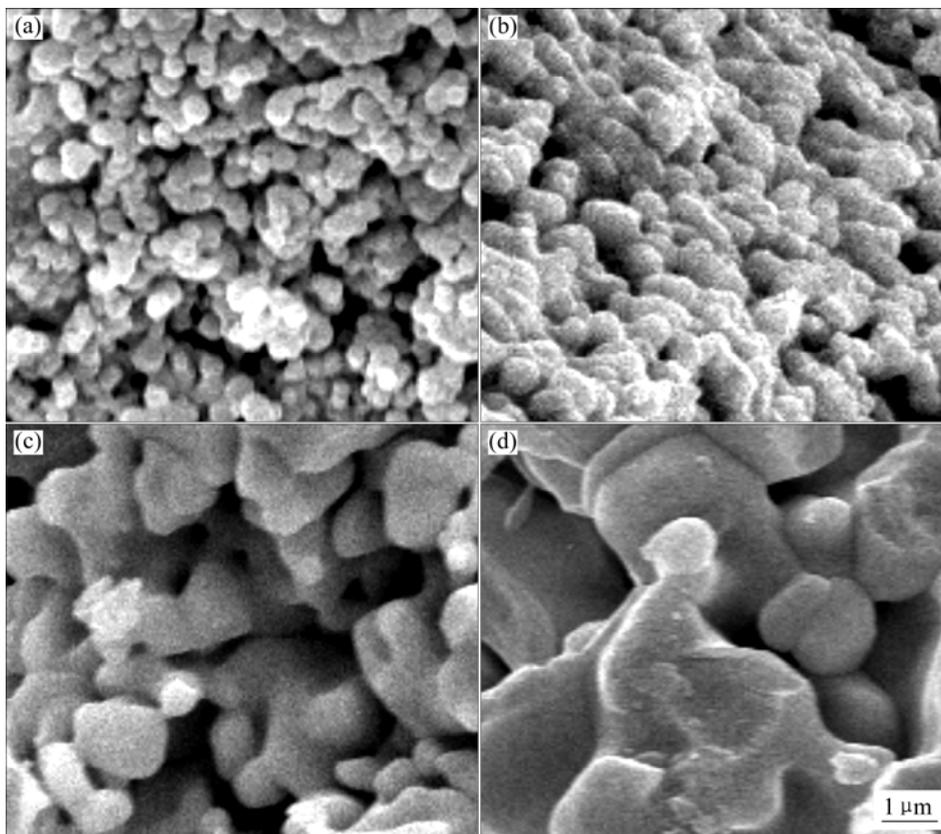


图 2 不同温度烧结后  $ZrO_2$  阴极片的 SEM 像

Fig.2 SEM images of  $ZrO_2$  pellets sintered at different temperatures: (a) 800  $^{\circ}C$ ; (b) 1 000  $^{\circ}C$ ; (c) 1 100  $^{\circ}C$ ; (d) 1 200  $^{\circ}C$

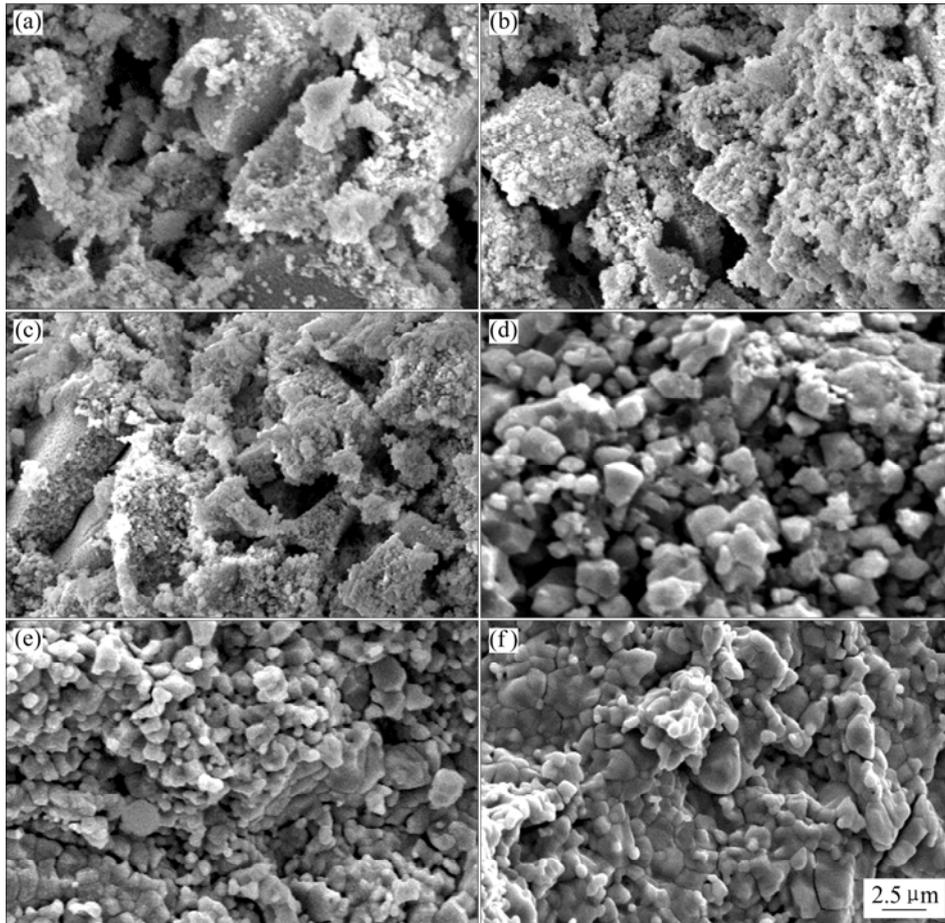


图3 不同压力下制备的 $ZrO_2$ 阴极片烧结前后的SEM像

Fig.3 SEM images of  $ZrO_2$  pellets prepared under different pressures: (a) 14 MPa, before sintering; (b) 16 MPa, before sintering; (c) 20 MPa, before sintering; (d) 14 MPa, after sintering; (e) 16 MPa, after sintering; (f) 20 MPa, after sintering

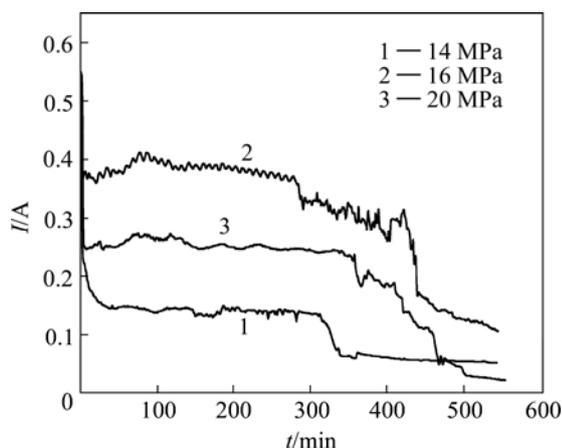


图4 不同压力下制备的 $ZrO_2$ 阴极片在电解中的 $I-t$ 曲线

Fig.4  $I-t$  plots of  $ZrO_2$  pellets prepared under different pressures during electrolysis

使阴极片表面的氧负离子游离出来,并扩散到熔盐中,阴极片中生成导电能力很好的低价锆氧化物 $ZrO_{2-x}$ <sup>[2]</sup>,

因此靠近电极导线附近的阴极表面反应很快完成,电解电流较大。部分脱氧的低价锆氧化物把电荷传递到阴极片的表面和内部,使反应继续向片体表面和内部进行,氧在阴极-熔盐-电子三相界面发生离子化反应 $O+2e=O^{2-}$ , $O^{2-}$ 在阴极片及熔盐中扩散,电流基本维持在一个稳定值。当电解到8~9 h左右,随着电脱氧反应的进行,阴极中 $O^{2-}$ 数量减少,放电离子数减少,电流逐渐降低。由图4还可以看出,曲线1、2和3的平均稳定电流分别约为0.15、0.38和0.25 A。因此,实验确定16 MPa为适宜压实压力。

### 2.3 电脱氧产物的X射线衍射分析

炉温冷却至室温时,从炉内取出阴极片,其形状完整。经水洗、浸泡除去产物表面及内部的熔盐后,阴极片外面有一层黑色的结构疏松的物质,为阴极吸附电解过程中脱落下来的石墨粉;用砂纸打磨表面后,呈现出海绵状、黑灰色且有金属光泽的表面,该表面

硬度大、较致密。图5所示为16 MPa、1 000 °C烧结制备的阴极片直接电解后的XRD谱。由图可见,衍射峰3用此方法可以制得金属锆;衍射峰2表明产物中存在大量的CaZrO<sub>3</sub>,这可能是渗入阴极片中的Ca<sup>2+</sup>和离子化的O<sup>2-</sup>形成CaO, CaO是一种极稳定的氧化物,易与ZrO<sub>2</sub>形成高温时能稳定存在的复合物CaO·ZrO<sub>2</sub>。图5中含有ZrO<sub>2</sub>的衍射峰1,这可能是没有被脱氧而剩余的原料,也可能是生成的海绵锆较活泼,在后续处理中表面部分又被重新氧化生成ZrO<sub>2</sub>。图中还含有锆的低价氧化物衍射峰4和5,这可能是由于电解时间不足,脱氧不彻底形成的。

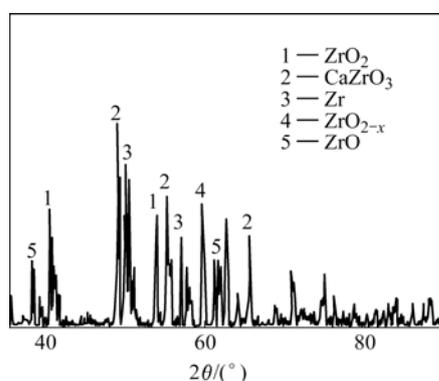


图5 直接电解后ZrO<sub>2</sub>片的XRD谱

Fig.5 XRD pattern of direct electrodeoxidized ZrO<sub>2</sub>

### 3 结论

1) 以CaCl<sub>2</sub>-NaCl熔盐为电解质,以烧结后的ZrO<sub>2</sub>片作阴极,以高纯石墨碳棒作阳极,在800 °C、3.1 V工作条件下,可制备出金属锆。

2) 16 MPa、1 000 °C下烧结制备的阴极片,电脱氧反应的平均稳定电流最大。

3) 采用直接电脱氧法制备金属锆,其产物中既有锆的低价氧化物ZrO<sub>2-x</sub>,也有锆钙氧化物CaZrO<sub>3</sub>。

### REFERENCES

[1] 熊炳昆,温旺光,杨新民,李惠媛,罗方承,张伟,郭靖茂. 锆铅冶金[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.  
XIONG Bing-kun, WEN Wang-guang, YANG Xin-min, LI Hui-yuan, LUO Fang-cheng, ZHANG Wei, GUO Jing-mao. Zirconium and hafnium metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

[2] 熊炳昆,杨新民,罗方承,张伟. 锆铅及其化合物应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.  
XIONG Bing-kun, YANG Xin-min, LUO Fang-cheng, ZHANG Wei. Application of zirconium, hafnium and their compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.

[3] 何季麟. 钽铌工业的进步与展望[J]. 稀有金属, 2003, 27(1):

23-27.

HE Ji-lin. Progress and prospect of tantalum and niobium industry[J]. Rare Metals, 2003, 27(1): 23-27.

- [4] 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.
- [5] 邓丽琴,许茜,李兵,翟玉春,黄振奇. 电脱氧法由Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>直接制备金属铌[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 541-545.  
DENG Li-qin, XU Qian, LI Bing, ZHAI Yu-chun, HUANG Zhen-qi. Preparation of niobium by electrochemical reduction of solid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 541-545.
- [6] 邓丽琴,许茜,马涛,李兵,翟玉春. 电脱氧法制铌用阴极活性的改进[J]. 金属学报, 2005, 41(5): 551-555.  
DENG Li-qin, XU Qian, MA Tao, LI Bing, ZHAI Yu-chun. Improvement of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode activity for niobium preparation by electrodeoxidation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(5): 551-555.
- [7] 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.
- [8] 胡小锋,许茜. CaCl<sub>2</sub>-NaCl熔盐电脱氧法制备金属钽[J]. 金属学报, 2006, 42(3): 285-289.  
HU Xiao-feng, XU Qian. Preparation of tantalum by electrodeoxidation in CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(3): 285-289.
- [9] 郭胜惠,彭金辉,张世敏,范兴祥,张利波. 熔盐电解还原TiO<sub>2</sub>制取海绵钛新技术研究[J]. 昆明理工大学学报, 2004, 29(4): 50-52.  
GUO Sheng-hui, PENG Jin-hui, ZHANG Shi-min, FAN Xing-xiang, ZHANG Li-bo. Study on the direct electrolysis reduction of titanium dioxide to sponge titanium[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2004, 29(4): 50-52.
- [10] 谢宏伟. DyFe<sub>2</sub>合金制备的研究[D]. 沈阳:东北大学,2004:12.  
XIE Hong-wei. Research on preparation of DyFe<sub>2</sub> alloy [D]. Shenyang: Northeast University, 2004: 12.
- [11] Xiao Y, Fray D J. Electrochemical studies on reduction of solid Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in molten CaCl<sub>2</sub>-NaCl eutectic [J]. Electrochem Soc, 2005, 152(1): D12-D21.
- [12] Fray D J, Chen G Z. Reduction of titanium and other metal oxides using electrodeoxidation [J]. MST, 2004, 20: 295-300.
- [13] 刘美凤,郭占成. 金属钛制备方法的新进展[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1238-1245.  
LIU Mei-feng, GUO Zhan-cheng. New development of technologies for producing titanium metal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(5): 1238-1245.
- [14] Fray D J, Farthing T W, Chen G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solution by electrolysis in a fused salt [P]. PCT/GB99/01781, 1998.
- [15] 梁英教,车荫昌,刘晓霞,李乃军. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳:东北大学出版社,1993.  
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang, LIU Xiao-xia, LI Nai-jun. Thermochemical properties of inorganic substance[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993.

(编辑 龙怀中)