文章编号:1004-0609(2008)07-1336-06

固体透氧膜法制备金属铌

何理,鲁雄刚,陈朝轶,李谦,李重和,钟庆东

(上海大学 材料科学与工程学院,上海 200072)

摘 要:采用固体透氧膜(SOM)法直接电解还原Nb₂O₅制备金属Nb。在CaCl₂熔盐体系中,电解电压控制为 3.2 V, 以经过 1 200 预烧 4 h成型的Nb₂O₅为阴极,氧化锆管内碳饱和的液态铜合金为阳极。研究电解时间分别为 0.5、 1、2 和 4 h以及不同温度下电解的特征规律和不同电解温度对阴极产物微结构的影响。结果表明:随着电解的进 行,Nb₂O₅首先转变为Nb的一系列低价氧化物,进而才被还原成金属Nb;且随着实验温度的升高,电解速度相应 加快,金属铌颗粒尺寸增大。与FFC法相比,SOM法具有更高的电解效率,1150 下的电解效率可达 81.7%。 关键词:固体透氧膜;Nb₂O₅;Nb;电化学;还原 中图分类号:TG 146.4;TF 111.52 文献标识码:A

Metal niobium by solid oxygen-ion membrane

HE Li, LU Xiong-gang, CHEN Chao-yi, LI Qian, LI Chong-he, ZHONG Qing-dong

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: Niobium was produced directly from Nb₂O₅ using solid oxygen-ion membrane (SOM). In molten flux CaCl₂ system, electrolysis voltage is 3.2 V, Nb₂O₅ pellets preformed and sintered at 1 200 for 4 h and liquid metal saturated with carbon loaded in zirconia tube act as the cathode and anode, respectively. The electrochemical character of electrolytic process and the micro-structural features of the cathode pellets were studied at different temperatures for 0.5, 1, 2 and 4 h, respectively. The results show that Nb₂O₅ is transformed to a series of low value oxides firstly, and then proceed to the metal Nb with electrolysis. The electrolysis efficiency comparing with FFC process. The electrolysis efficiency can be as high as 81.7%.

Key words: solid membrane; Nb₂O₅; Nb; electrochemistry; reduction

金属Nb具有熔点高、强度高、耐热、与人体亲和 性好、抗腐蚀性强、中子俘获截面低等良好性能。Nb 用途广泛,在冶金工业、航空航天工业、电子工业、 医疗器械、超导领域和原子能工业中得到广泛应用 $^{[1-2]}$ 。工业上生产金属铌主要采用碳热或铝热还原 Nb₂O₅工艺,生产电热器用高纯铌粉多采用钠还原 K₂NbF₇工艺^[3-4],这些方法普遍存在工艺复杂、成本 高、能耗大和污染严重的问题,使其发展及应用受到 限制。因此,研究者们也致力于该金属新工艺的开 发^[5-6]。2000 年,出现了一种新颖的由氧化物直接制 备金属的FFC剑桥工艺,国内外的学者利用此方法, 已经制备出了金属钛、钽、铬、铌^[7-10]。但该方法也 存在一些问题:电解过程中电解电压须进行严格的控 制以避免熔盐介质被电解;电解时有副反应发生,这 会降低电解的电流效率,增加电解的时间;石墨棒阳 极容易烧损,这将使整个反应过程处于不稳定的状态。

基金项目:国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA06Z124);国家自然科学基金资助项目(50774052);上海市优秀学科带头人计划资助项目 (06XD14032)

收稿日期:2007-11-05;修订日期:2008-04-28

通讯作者:鲁雄刚,教授,博士;电话:021-56335768;E-mail:luxg@shu.edu.cn

固体透氧膜(SOM)法作为一种新颖的短流程冶金方 法,在实验室已成功用于金属钽、钛和镁^[11-13]的制备。 本文作者对SOM法直接电解还原Nb₂O₅制备金属铌进 行了实验研究,考察了电解还原过程和不同电解温度 对阴极产物的影响,并与FFC方法进行了相应的 对 比。

1 实验

SOM法由金属氧化物直接制备金属的原理在文 献[6, 11]中有详细阐述,其为通过电化学的方法将氧 化物中的氧直接脱除而实现金属氧化物的还原。待还 原金属氧化物可根据不同工艺制备为电解系统的阴 极,电解过程中,氧化物阴极中的氧离化进入熔盐, 金属离子获得电子形成金属或低价金属离子;O²⁻通过 熔盐传递至阳极,在阳极失去电子。

与FFC法电解系统的阳极与阴极被置于同一熔盐 体系不同,SOM法使用了具有氧离子选择性的固体透 氧膜将阳极和阴极隔离开,最终只有氧离子能参与阳 极反应。在与 FFC 法同样的熔盐体系下,SOM 法可 在更高的电解电压下进行工作,从而可获得更大的电 解反应速度,提高工作效率同时避免副反应的发生。

以液体石蜡为粘结剂,将Nb₂O₅细粉(化学纯,含 量不小于 98%)压片,在1 200 下烧结4 h后制成圆 柱片阴极(直径为 20 mm,厚为 3 mm,质量约为 3 g), 阳极为氧化锆管内碳饱和的铜合金,熔盐电解质为 CaCl₂(化学纯,含量不小于 99%)。电解池装置如图 1 所示。固体透氧膜为本实验室自制的氧化钇部分稳定 的氧化锆管,其规格为*d*15 mm×120 mm。

实验在高纯氩气的保护下进行,系统升温到设定 的目标且稳定后,在两电极间施加恒定电压开始电解, 每隔5min记录系统电流值。本研究电解电压为3.2V, 电解时间为4h,实验进行的温度分别为950、1050 和1150。电解结束后,阴极试样经酸洗(稀盐酸)、 蒸馏水水洗及干燥处理后进行检测。

实验采用 FP93 程序温控仪进行高温炉控温; YB1720A 型可调式直流稳压电源施加电压;记录用 3086 型 *X*—*Y*记录仪。采用氧化-称取质量法,即称取 阴极在 550 的空气中氧化 10 h 前后的质量差,差值 为还原后的阴极产物中铌氧化所需的氧量。利用日本 理学 D/max22500PC 型 X 射线衍射仪分析电解后阴 极片的相结构,用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察 阴极片的显微结构和形貌。



图1 电解实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of reactor electrolytic cell arrangements: 1—Molten electrolyte; 2—Solid oxygen-ion membrane; 3— Copper alloy liquid; 4—Nb₂O₅; 5—Alumina separator; 6—Molybdenum rod

2 结果与分析

2.1 不同电解时间的阴极产物分析

为研究SOM法用于Nb₂O₅电解脱氧的过程,在电 解温度及电压分别为1150 和 3.2 V的条件下,针对 电解时间 0.5、1、2 和 4 h的实验条件下进行了系列实 验。将实验得到的阴极制粉进行XRD分析,结果如图 2 所示。



图 2 不同电解还原时间样品的 XRD 谱



1

研究证明,Nb₂O₅首先转变为Nb的一系列低价氧 化物,进而被还原成金属Nb。在电解还原的初始阶段, 阴极上有少量的铌钙氧化物生成,反应初始阶段脱氧 的速度较快;电解还原2h后,阴极的XRD谱中除了铌 和铌的低价氧化物外,已经没有铌钙氧化物的衍射峰; 电解还原4h后,XRD结果显示只有金属Nb的衍射峰, 电解反应完全。

利用FFC法由Nb₂O₅制备金属铌,初始阶段在阳极 上会有大量的O₂(g)生成,从而致使反应(1)的发生,使 得熔盐中(CaO)的含量增加:

$$CaCl_2 + \frac{1}{2}O_2 = (CaO) + Cl_2(g)$$
(1)

生成的(CaO)将与Nb₂O₅或Nb的低价氧化物发生 反应生成CaNb₂O₆、Ca₃Nb₂O₈和Ca_{0.95}Nb₃O₆等中间产 物,因此,O₂(g)大量的生成将增加铌钙氧化物的产生。 研究^[10]发现,铌钙氧化物的再脱氧过程较为困难,虽 然有研究^[14]认为铌钙氧化物可通过增加电解时间最 终还原为金属,但这会消耗大量的电能,从而使整个 电解过程的电流效率降低。

使用SOM法电解Nb₂O₅制备金属Nb时,在阴极发 生离子化的氧离子,将通过固体透氧膜,最终与铜合 金液中的石墨发生反应。由于阳极和熔盐被固体透氧 膜隔离,熔盐/固体透氧膜界面上无O₂(g)生成,这将使 反应(1)不会发生,从而抑止了铌钙氧化物在阴极中的 生成。文献[14]报道,FFC法电解还原Nb₂O₅,质量约 为1 g的阴极电解 6~8 h电极反应主要是Nb-O固溶体 的脱氧,但本研究采用SOM方法,3.04 g的Nb₂O₅阴极 在 1150 的电解温度下,Nb的氧化物以及Nb-O固溶 体的脱氧在4 h内已经完成,这表明SOM法可明显加 快电解还原的速度,增大脱氧的效率。

2.2 电解温度对样品形貌及脱氧的影响

由文献[10]发现,在 850 下电解 24 h后,电极 颗粒的大小与烧结后阴极颗粒相比变化不大,颗粒稍 微有些疏松。但CHEN等^[15]研究发现,电解还原为放 热反应,金属颗粒经烧结后会聚集长大。

本研究分别在电解电压为 3.2 V,实验温度分别为 950,1050和1150 温度下电解4h后发现,不同的 电解温度对电解后阴极片颗粒的形貌有明显的影响, 实验结果与利用SOM法制备金属钽的情况相似^[16]。

图 3 所示为Nb₂O₅原始电极和不同电解温度下横 截面的SEM像。图 3(a)所示为Nb₂O₅粉末压制成型、烧 结后的形貌。由图 3 可看出,当电解温度为 950 时, 相对于烧结后的阴极,颗粒尺寸有所变小,颗粒



图 3 Nb₂O₅原始电极和不同温度下电解 4 h电极的SEM像

Fig.3 SEM images of cross sections of Nb_2O_5 pellets before(a) and after electrolysis at 950(b), 1 050(c) and 1 150 (d) for 4 h

较致密,空隙多而密,背散射照片上除了白色相外, 还有一些颜色较暗的区域(见图 3(b));当电解温度为 1050 时,试样多为球形颗粒,颗粒较电解前有所长 大,结构更为致密,颗粒间接触面较大,出现了较大 的空隙,分析认为是氧化物转变为金属颗粒体积收缩 所致(见图 3(c));当电解温度为1150 时,铌颗粒聚 集长大更为明显,小颗粒有熔化进入大颗粒的趋势, 由于大颗粒在熔盐内较长时间的烧结已开始显现出多 边形形貌,大颗粒间出现了更多大的空隙(见图 3(d))。

阴极产物断面的能谱分析显示:当电解温度为 950 时,白色相的氧含量较高,约为 3.40%,长方 形区域能谱分析氧含量达到 24.49%,其中 Nb 和 O 的 摩尔比约为 2.7:1,Ca 和 Cl 的摩尔比约为 1:2,这表 明脱氧反应不完全,阴极中有少量的熔盐存在,考虑 到 Ca 和 Cl 的摩尔比,阴极片内已经没有铌钙化合物 的存在(见图 3(b));随着电解温度升高,产物中氧含 量进一步降低,当电解温度为 1 050 时,白色相氧 含量低于 0.20%,长方形区域能谱分析氧含量为 3.20%,阴极片中还有少量铌的低价氧化物和 Nb-O 固 溶体存在(见图 3(c));当电解温度为 1 150 时,白色 相为 100%的金属铌,图中长方形区域能谱分析氧含 量低于 0.10%(见图 3(d))。能谱分析结果如表 1 所列。

表1 不同电解温度时阴极试样的能谱分析结果

Table 1 EDX results of cathode at different electrolysistemperatures (mole fraction, %)

Region of analyses	Nb	0	Ca	Cl
Fig.3(b), bright phase	92.50	3.40	1.70	2.40
Fig.3(b), rectangle area	65.42	24.49	3.05	7.04
Fig.3(c), bright phase	99.80	0.20	0	0
Fig.3(c), rectangle area	95.40	3.20	0.60	0.80
Fig.3(d), bright phase	100.00	0	0	0
Fig.3(d), rectangle area	99.90	0.10	0	0

图 4 所示为不同电解温度下产物的XRD谱。由图 4 可见,经 950 电解 4 h后,产物中既有NbO的衍射 峰,还有少量NbO₂、NbO_{1.1}和NbO_{0.7}的衍射峰,这说 明电解反应不彻底,与能谱分析结果相符合;经1050

电解后,产物中除了金属Nb的衍射峰之外,还有少量NbO的衍射峰;经1150 电解后,产物中只有金属Nb的衍射峰,未见其它杂质峰。从XRD研究谱中可发现,电解反应后期,阴极内没有发现铌钙化合物的衍射峰,结合前面的分析,本研究认为SOM法能很好地控制铌钙化合物生成,减少电解过程副反应的发生。

低温时反应不彻底,这是由于在较低温度时会形成颗 粒细小、结构致密的金属产物,O²⁻在晶粒内的扩散系 数较小,加之熔盐在低温的粘度较大,其渗入阴极内 部较困难。同时低温下,透氧膜的氧离子传导率也受 到一定的制约,以上诸多因素将导致阴极内部氧化物 的脱氧过程减缓。因此,低温脱氧反应需较长时间, 阴极才能被完全还原。当温度为1150 时,电解反 应可在4h内完成,且实验效果较为理想,故电解温度 对还原反应的进行有较大的影响。





2.3 电解反应的电化学特征分析

图 5 所示为电解电压为 3.2 V,电解温度分别为 950、1050 和1150 时,电流随时间变化的曲线。图 中实验数据表现出以下的变化规律:回路电流随实验 温度的升高而增大;电解初始阶段电流较大,电流值 衰减较快;电解大约1h后,电流衰减减慢,整个电 解过程电流的波动较小。

与FFC法电脱氧制备金属铌^[10, 14]相比,SOM法更 易获得较大的电解电流。这主要是由于固体透氧膜的 存在使得参与阳极反应的只有O²⁻,研究可以在较高的 电解电压下进行而没有副反应的影响。同时,阴极采 用外部缠绕方式制作,电极丝与阴极片的接触面积较 大,反应源较多,阴极的脱氧速度较快,而回路中的 电流是由于O²⁻的定向传递而产生,因此本方法的电流 较大。本研究电解中后期,由于氧化物中铌的 价态降低,其理论分解电压增大。在恒定的电解电位



图 5 电解还原过程的电流变化

Fig.5 Changes of current during electrolysis process

下,随着电解的进行,铌的高价氧化物被还原为系列 低价氧化物,O²⁻的电离速度将会变慢;同时相对于阴 极的表面,O²⁻从阴极的内部扩散到熔盐的速度变慢, 因此电流较小且衰减缓慢。

根据法拉第定律,经950 电解4h所消耗的电量 为2.8 A·h,理论上电解脱除氧的量应为52.2 mmol, 通过对研究后所获得的阴极试样进行氧化-称取质量 法分析,实际上从Nb₂O₅片中电解脱除的氧量为41.1 mmol,故可知实验条件下的电流效率为78.8%,同样 方法所获得的1150 温度下的电流效率为81.7%。

3 结论

 利用SOM法在1 150 的CaCl₂熔盐体系中, 当电解电压为 3.2 V,电解时间为4 h时,可直接由 Nb₂O₅制备出金属铌。

2) 电解温度对还原的速度和还原后的阴极形貌 有重要的影响,当温度为1150,电解时间为4h 时,阴极能被充分还原,阴极颗粒也随着电解温度的 增加而变大。

3) 固体透氧膜的使用可以减少副反应的发生,增 大电解的电流效率,加快还原Nb₂O₅的速度,1150 下的电流效率可达81.7%。

REFERENCES

[1] 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 & niobium

industry[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(1): 23-27.

- [2] 屈乃琴,陈久录. 铌的应用现状与展望[J]. 世界有色金属, 1998, 11: 16-19.
 QU Nai-qin, CHEN Jiu-lu. Actuality and prospect of application of niobium[J]. National Nonferrous Metal, 1998, 11: 16-19.
- [3] KAMAT G R, GUPTA C K. Open aluminothermic reduction of columbium (Nb) pentoxide and purification of the reduced metal[J]. Matel Trans, 1971, 2: 2817–2823.
- [4] 何季麟,张宗国,徐忠亭.中国钽铌湿法冶金[J].稀有金属材料与工程,1998,27(1):9-14.
 HE Ji-lin, ZHANG Zong-guo, XU Zhong-ting. Hydrometallurgical extraction of Ta & Nb in China[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27(1): 9-14.
- [5] FRAY D J, FARTHING T W, CHEN Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solution by electrolysis in a fused salt. UK International Patent PCT/GB99/01781[P]. 1998–06–05.
- [6] 鲁雄刚,周国治,丁伟中,蒋国昌,徐匡迪.带电粒子流控制 技术在冶金过程中的应用及前景[J].钢铁研究学报,2003, 15(5):69-73.

LU Xiong-gang, ZHOU Guo-zhi, DING Wei-zhong, JANG Guo-chang, XU Kuang-di. Application and prospect of control technologies for electrified particles in metallurgical process[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2003, 15(5): 69–73.

- [7] GORDO E, CHEN G Z, FRAY D J. Toward optimization of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(13): 2195–2208.
- [8] 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(21): 361–363.
- [9] 胡小锋,许茜. CaCl₂-NaCl熔盐电脱氧法制备金属Ta[J]. 金属学报, 2006, 42(3): 285-289.
 HU Xiao-feng, XU Qian. Preparation of tantalum by electro-deoxidation in a CaCl₂-NaCl melt[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2006, 42(3): 285-289.
- [10] YAN X Y, FRAY D J. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb₂O₅ in a eutectic CaCl₂-NaCl melt[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33(5): 685–693.
- [11] 程红伟,鲁雄刚,李 谦,刘建民,丁伟中,周国治. 固体透 氧膜法制备金属钽[J]. 金属学报, 2006, 42(5): 500-504.
 CHENG Hong-wei, LU Xiong-gang, LI Qian, LIU Jian-min, DING Wei-zhong, ZHOU Guo-zhi. Preparation of metal tantalum by solid oxygen-ion membrance[J]. Acta Metallurgical Sinica, 2006, 42(5): 500-504.
- [12] 刘建民,鲁雄刚,李 谦,陈朝轶,程红伟,周国治. SOM法还原TiO₂制取金属钛的研究[C]//魏寿昆院士百岁寿辰纪念文集. 北京:科学出版社,2006:292-298.
 LIU Jian-min, LU Xiong-gang, LI Qian, CHEN Chao-yi, CHENG Hong-wei, ZHOU Guo-zhi. Solid oxide membrane

process for titanium production directly from titanium oxide[C]//Collection of Essays in Commemoration of the 100th Birth of WEI Shou-kun Academicians. Beijing: Science Press, 2006: 292–298.

- [13] KRISHNAN A, LU X, PAL U. Solid oxide membrane process for magnesium production directly from magnesium oxide[J]. Materials and Metallurgical Transactions B, 2005, 36(4): 463–473.
- [14] 邓丽琴, 许 茜, 李 兵, 翟玉春, 黄振奇. 电脱氧法由 Nb₂O₅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 direct electrochemical

reduction of solid Nb₂O₅[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 541–545.

- [15] CHEN G Z, GORDO E, FRAY D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(2): 223–233.
- [16] 陈朝轶, 鲁雄刚, 李 谦, 程红伟, 刘建民, 周国治. Ta₂O₅直 接制备金属钽的研究[J]. 稀有金属, 2007, 31(3): 306-310.
 CHEN Chao-yi, LU Xiong-gang, LI Qian, CHENG Hong-wei, LIU Jian-min, ZHOU Guo-zhi. Tantalum production directly from Ta₂O₃[J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2007, 31(3): 306-310.

(编辑 李艳红)