

文章编号: 1004-0609(2005)04-0541-05

电脱氧法由 Nb_2O_5 直接制备金属铌^①

邓丽琴, 许 茜, 李 兵, 翟玉春, 黄振奇

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘 要: 采用熔盐电脱氧法, 在 800 °C 混合熔盐 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 中以烧结的 Nb_2O_5 为阴极, 石墨坩锅为阳极制备了金属铌。研究了不同温度下烧结阴极形貌及其对电脱氧反应的影响, 并考查了解时间对阴极产物中氧含量的影响。结果表明: 1 200 °C 下烧结 12 h 的阴极片具有良好的电化学反应性能; 电脱氧过程中阴极片的脱氧速度不均匀; Nb_2O_5 电极的还原由外向内, 由高价向低价分步进行; 阴极的孔隙大小和颗粒尺寸会影响电极反应的速度。

关键词: 电脱氧; 熔盐; 五氧化二铌; 铌; 电化学

中图分类号: TG 146. 4; TF 111. 52

文献标识码: A

Preparation of niobium by direct electrochemical reduction of solid Nb_2O_5

DENG Li-qin, XU Qian, LI Bing, ZHAI Yu-chun, HUANG Zhen-qi

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The method of electro-deoxidation was used to reduce solid Nb_2O_5 to niobium in a $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ melt at 800 °C. The sintered Nb_2O_5 pellets acted as the cathode, while graphite crucible as the anode. It was investigated that the sintering temperature of the oxide cathode and the duration of electrolysis affected the purity of the products. The results show that the electrochemical activation of the cathode can be enhanced after being sintered at 1 200 °C for 12 h. The rate of electro-deoxidation for Nb_2O_5 is varied during electrolysis, and the rate at the beginning of electrolysis is much larger than that approaching the end. The electrochemical deoxidation of Nb_2O_5 in the molten salt is conducted step by step from outside of cathode pellets to inside. The speed of electrode reaction is affected by the sizes of hole and grain of cathode.

Key words: electro-deoxidation; molten salt; Nb_2O_5 ; niobium; electrochemistry

金属铌具有熔点高、耐腐蚀性好、热中子俘获截面小、导热导电性能好等特性, 在航空航天、超导等领域得到了广泛的应用^[1-3]。目前工业生产金属铌主要采用碳热还原 Nb_2O_5 工艺和钠还原 K_2NbF_7 工艺^[4, 5], 而熔盐电解法也逐渐受到重视^[6-8]。现有的铌制备方法普遍存在工艺复杂、成本高、能耗大以及环境污染严重等问题, 造成了铌及铌合金的价格较高, 使其应用受到限制。因此, 有必要研究一种工艺流程短、成本低及对环境友好的金属铌的制

备方法, 使铌在更多的领域得到应用。2000 年, 英国剑桥大学冶金材料化学系的 Fray 等发明了一种新颖的由金属氧化物直接制备金属的方法, 即熔盐电脱氧法(FFC), 此方法具有流程短、环境友好等特点。国内外许多研究者利用该方法制备出了海绵态金属铌和钛^[9, 10], 但是仅证实了此方法的可行性, 而 FFC 法制备金属铌的适宜条件迄今未见有报道。

本文作者采用 FFC 方法制备金属铌, 研究了

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50374030)

收稿日期: 2004-10-09; 修订日期: 2005-01-03

作者简介: 邓丽琴(1978-), 女, 博士研究生。

通讯作者: 许 茜, 教授; 电话: 024-83687731; E-mail: qianxu201@mail.neu.edu.cn

Nb_2O_5 阴极片烧结温度和电解时间对其形貌和结构的影响, 以及对电化学反应行为的影响。确定了以 Nb_2O_5 为原料, 采用 FFC 法制备金属铌的适宜工艺条件。

1 实验

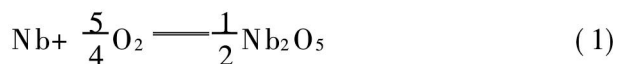
1.1 实验原理

熔盐电脱氧法制备金属铌是将阴极 Nb_2O_5 烧结片中的氧用电化学方法除去, 这种方法以阴极电脱氧理论为基础^[11]。在 800 °C 下, 纯 NaCl 和纯 CaCl_2 的理论分解电压分别为 3.23 V 和 3.33 V, 而 Nb 氧化物的最高分解电压为 1.62 V。因此, 工作电压选择在阴极 Nb_2O_5 的分解电压与 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐的分解电压之间时, 阴极发生的反应为阴极氧化物中的氧电离形成氧离子, 溶解在熔盐中^[12]; 阳极发生的反应为 O^{2-} 失去电子, 并且与碳反应生成 CO 或 CO_2 ^[13]。

1.2 实验方法

采用纯度为 99.99% Nb_2O_5 粉末为原料, 经过压片和不同温度的烧结后得到质量为 1 g 左右的 Nb_2O_5 片体, 烧结温度分别为 900、1 200 和 1 400 °C。电解温度为 800 °C, 以熔盐 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 为电解质, 烧结后的 Nb_2O_5 片为阴极, 石墨坩锅为阳极。实验时将悬挂在电极引线上的 Nb_2O_5 烧结片插入装有熔盐 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 的石墨坩锅中, 在 Ar 气体保护下进行电解。电解电压为 3.1 V, 电解时间分别为 4、6 和 8 h。电解后将阴极产物取出, 用蒸馏水冲洗, 低温烘干。

利用日本理学 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 辐射) 分析电解后阴极片内层和外层的相结构, 用 SSX-550 型扫描电子显微镜观察阴极片的显微结构形貌。利用氧化-称重法, 即称量阴极产物在 500 °C、空气中氧化 12 h 前后的质量差, 其差值为阴极产物中铌氧化所消耗的氧量, 按化学方程式 (1) 计算阴极产物中氧的含量:



2 结果与讨论

Nb_2O_5 片经过烧结之后其强度得到明显增加, 使阴极片在电解过程中避免被熔盐粉化。同时, 高温烧结增加了阴极片中粉体颗粒之间的连接作用,

有利于电子或空穴在其中的传递。由于在 Nb_2O_5 原料中存在微量的低价铌的化合物, 烧结使得在晶体颗粒中存在氧空位, 有利于固相中氧的扩散。

图 1 所示为在 900、1 200 和 1 400 °C 烧结 12 h 后 Nb_2O_5 片的 SEM 照片。由图 1(a) 可看出, 在 900 °C 下烧结的阴极片颗粒间的孔隙和颗粒尺寸较小, 颗粒间的连接主要是点接触。900 °C 下烧结的阴极片颗粒间的孔隙小, 渗入孔隙中的熔盐较少。由图 1(b) 可见, 1 200 °C 下烧结的阴极片中颗粒呈柱形, 明显比 900 °C 下烧结的阴极片颗粒大, 颗粒间以面接触为主, 有利于电子的传递, 而且颗粒间的孔隙大, 有利于熔盐电解质的渗入, 使反应界面

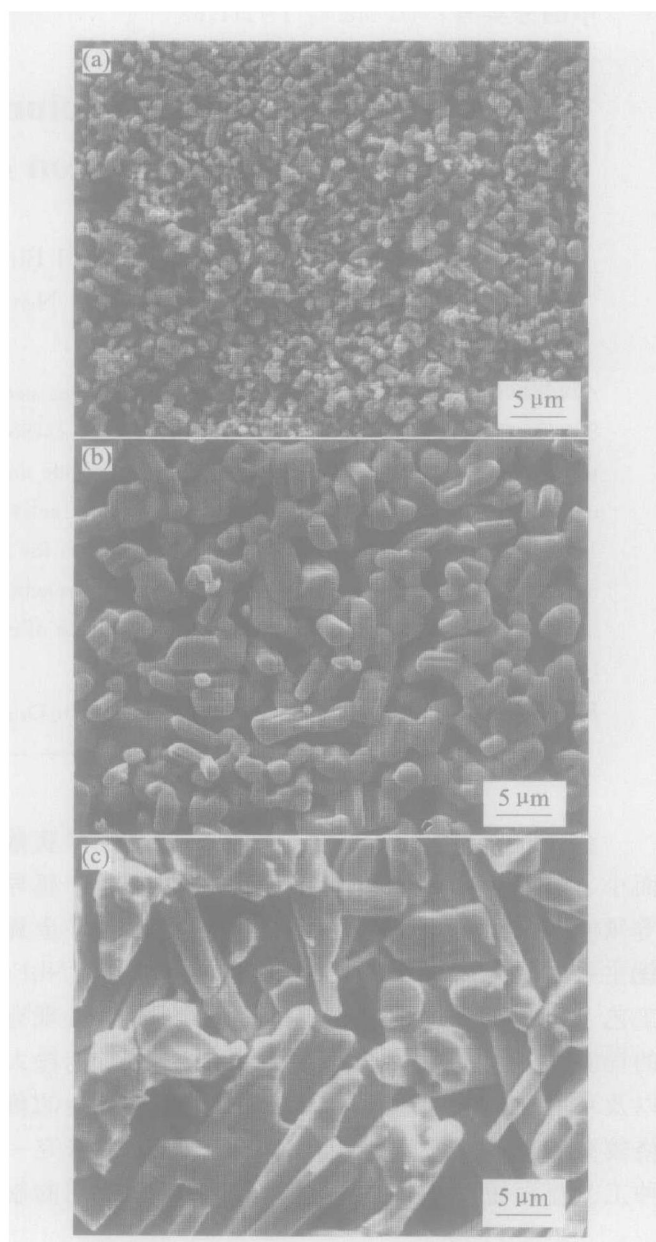


图 1 不同温度下烧结 12 h Nb_2O_5 片 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of Nb_2O_5 pellets sintered at different temperatures for 12 h
(a) —900 °C; (b) —1 200 °C; (c) —1 400 °C

处有足够多的 Ca^{2+} 与电离出来的 O^{2-} 结合, 生成 CaO 溶解在熔盐中。同时, 阴极片的颗粒空隙中有较多的熔盐, 有利于 O^{2-} 从阴极片中向熔盐中扩散。从图 1(c) 可见, $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片中颗粒尺寸较大, 颗粒间接触更紧密。

实验发现电解后的阴极产物表面有一层物质脱落, 产物明显分为相对致密的外层(表面脱落的物质)和较为疏松的内核部分。图 2 所示为阴极片在 900 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h , 电解 6 h 后外层样品的 XRD 谱。由图 2 可见, $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片电解 6 h 后产物的外层几乎全部是金属铌, 没有其它物质的衍射峰, 而 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片电解 6 h 后产物的外层除了金属铌外, 还含有未电解完全的 Nb_2O_5 、 NbO_2 、 NbO 和铌钙氧化物如 $\text{Ca}_{0.95}\text{Nb}_3\text{O}_6$ 和 $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ 等。

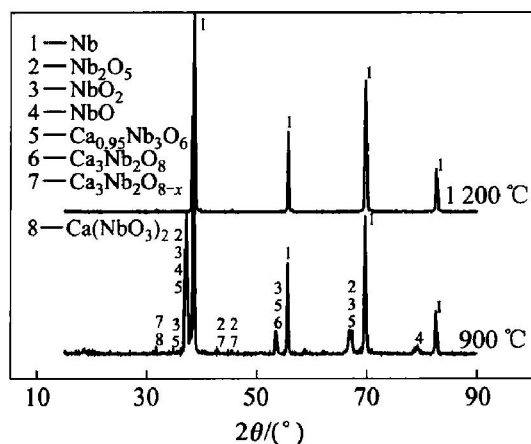


图 2 900 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h 电解 6 h 后样品外层的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of exterior of products after sintering at 900 and $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h and electrolysis for 6 h

图 3 所示为阴极片在 900 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h , $800\text{ }^\circ\text{C}$ 电解 6 h 后样品内层的 XRD 谱。由图 3 可知, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片电解 6 h 后产物的内层中均有五氧化铌和铌的低价氧化物存在, 但 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的阴极片电解后产物的杂质衍射峰强度比 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片电解产物的杂质衍射峰强度要弱, 铌的氧化物和铌钙氧化物相对含量少。由此可知, 经过 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的阴极片更易于电解还原反应的进行。由前面 SEM 照片的分析可知, 经过 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结之后, 阴极片的孔隙尺寸较 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结样品的孔隙尺寸增大许多, 这说明阴极片孔隙的大小对还原反应的进行有较大的影响。由 XRD 谱还可以得出 Nb_2O_5 的还原过程是分步进行

的, 中间产物除了含有低价铌的氧化物外, 还有铌钙氧化物。Fray 等^[14] 通过不同的实验手段证实了 Nb_2O_5 的还原过程是分步进行的, 即 $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Nb}^{2+} \rightarrow \text{Nb}$ 。实验研究还发现, 无论是在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 或 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片, 电解产物都存在有表面金属化的过程, 即阴极表面有一层致密且纯度相对较高的金属铌外层, 而阴极产物的内层部分的氧含量相对较高。这说明电解过程中电脱氧是由外向里进行的, 致密的金属铌外层阻碍了熔盐向阴极内部的扩散和流动, 使阴极内部的脱氧速度减慢。在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结的阴极片电解 8 h 后产物的 XRD 谱(图 4) 可见, 产物中物相多且复杂, 含有低价铌的氧化物和多种铌钙氧化物。阴极片经过 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧

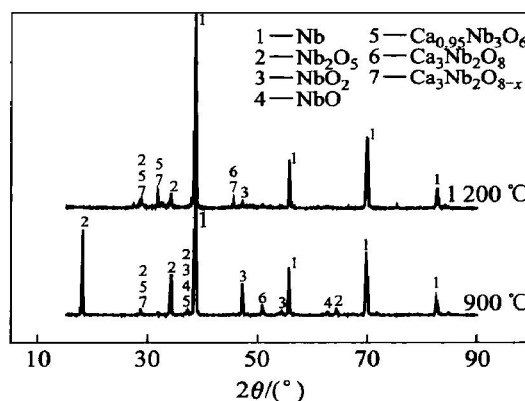


图 3 900 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h 电解 6 h 样品内层的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of interior of products after sintering at 900 and $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h and electrolysis for 6 h

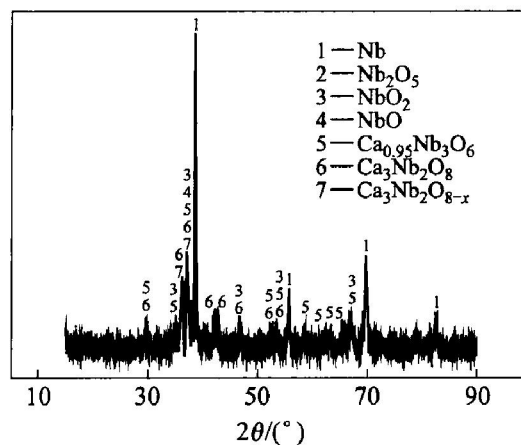


图 4 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 12 h 电解 8 h 后阴极产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of product after electrolysis for 8 h with Nb_2O_5 pellet sintered at $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ for 12 h

结, 样品较为致密, 孔隙率减小有利于电子的传递。但是由于颗粒径向生长, 呈柱状, 更容易形成封闭的孔隙, 熔盐不能渗入, 减小了电极反应的比表面积。同时颗粒过大时 O^{2-} 从颗粒内部向反应界面扩散的径向距离增长了。

图 5 所示为 1 200 °C 下烧结的阴极片电解时间对产物中氧含量的影响。由图 5 可知, 电解 4 h 后产物中氧的含量降低至 19.26%; 电解 6 h 后产物中的氧含量为 7.6%, 在 4~6 h 间氧含量降低了 11.6%; 电解 8 h 后产物中的氧含量为 1.09%, 在 6~8 h 间产物中氧含量降低了 6.54%。说明电解开始的 4 h 内阴极中氧含量降低最多, 电极反应速度最快。

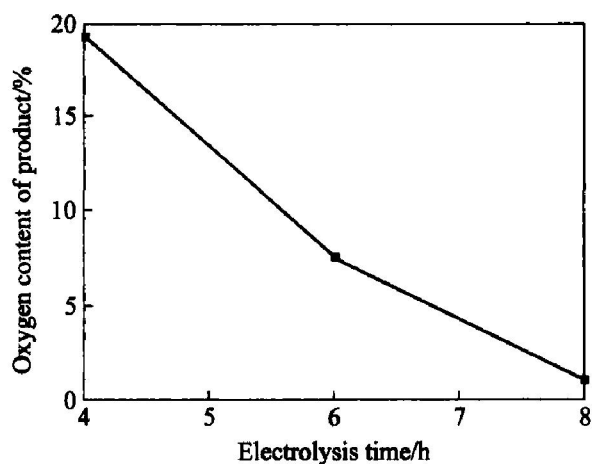


图 5 1 200 °C 下烧结的阴极片电解时间对产物中氧含量的影响

Fig. 5 Effect of electrolysis duration on oxygen content in product

在电解开始时, 迁移到阴极片表面的电子很快使阴极片表面的氧离解出来, 并扩散到熔盐中, 阴极片中生成了导电能力很好的铌氧化物 Nb_2O_{5-x} ^[15], 因此电极表面的反应很快完成。氧化物中铌的价态越低, 其理论分解电压越大。随着电解时间的延长, 由于铌的低价氧化物的生成, 在相同外电压下, 电解的过电压相应减小, 从铌的氧化物中电解出 O^{2-} 的速度减小。图 6 所示为 1 200 °C 下烧结的阴极片电解 8 h 的电流与时间的关系曲线。由图 6 可见, 在电解的前 4 h 内, 电流值在整个电解过程中最大, 电解反应主要在电极表面进行, 电极反应速度最快。4~6 h 间, 随着电解的进行, 阴极片的导电能力增强, 有利于电子的传递; 且阴极片形成了类似海绵态的结构, 有利于 O^{2-} 的扩散。但表面电脱氧完成后, 反应主要由阴极片内部的 O^{2-} 和颗粒中 O^{2-} 向熔盐中扩散控制^[14, 16], 因此

与前 4 h 相比电极反应速度逐渐降低。6~8 h 期间, 电极反应主要是 Nb-O 固溶体的脱氧。Nb-O 固溶体脱氧所需的理论电压比其它铌的氧化物大。因此, 在相同的电压下电解, Nb-O 固溶体脱氧比铌的氧化物脱氧更困难, 电极反应速度最慢。

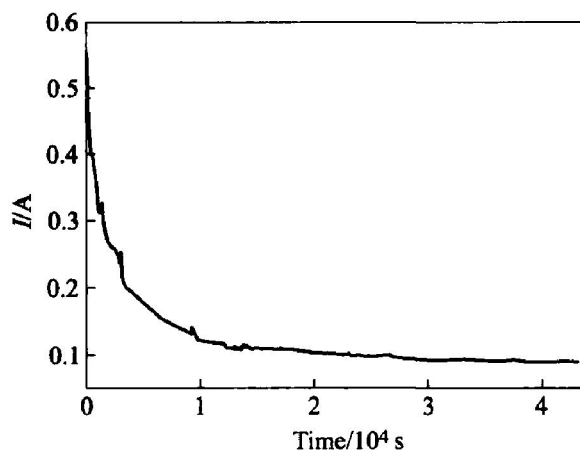


图 6 1 200 °C 下烧结的阴极片电解 8 h 的电流与时间曲线

Fig. 6 Current-time curve of electrolysis for 8 h with Nb_2O_5 sintered at 1 200 °C

3 结论

1) 采用熔盐电脱氧法制备出金属铌, Nb_2O_5 的还原过程是分步进行的, 其中间产物中既有铌的低价氧化物, 也有铌钙氧化物。

2) 阴极片的烧结程度对阴极的还原过程有重要影响, 1 200 °C 烧结 12 h 的阴极片具有良好的电化学反应性能。

3) 在熔盐电脱氧的还原过程中脱氧速度是不均匀的, 反应初期的脱氧速度较快。

REFERENCES

- [1] 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 Na'erqin, CHEN Jiur-lu. Actuality and prospect of application of niobium [J]. National Nonferrous Metal, 1998, 11: 16-19.
- [2] 殷为宏, 陈秦元, 傅俊岩, 等. 中国铌加工工业和铌制品[J]. 稀有金属材料与工程, 1998, 27 (1): 1-8.
YIN Wei-hong, CHEN Qin-yuan, FU Jun-yan, et al. Fabrication industry of niobium and its products in China [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1998, 27 (1): 1-8.
- [3] Olzi E, Matarotta F C. The role of niobium in the pro-

- cessing of Laves phase superconducting wires[J]. J Less-common Met, 1988, 139: 123 - 132.
- [4] Kamat G R, Gupta C K. Open aluminothermic reduction of columbium (Nb) pentoxide and purification of the reduced metal[J]. Metal Trans, 1971, 2: 2817 - 2823.
- [5] Wilhelm H A, Schmidt F A, Ellis T G. Columbium metal by the aluminothermic reduction of Nb₂O₅[J]. J Metals, 1966, 12: 1303 - 1308.
- [6] Okabe T H, Park I, Jacob K T, et al. Production of niobium powder by electronically mediated reaction (EMR) using calcium as a reductant[J]. J Alloys Compounds, 1999, 288: 200 - 210.
- [7] Okabe T H, Deura T, Oishi T, et al. Thermodynamic properties of oxygen in yttrium-oxygen solid solutions[J]. J Alloys Compounds, 1996, 237: 841 - 847.
- [8] Okabe T H, Nakamura M, Oishi T, et al. Electrochemical deoxidation of titanium[J]. Metall Trans B, 1993, 24B: 449 - 455.
- [9] 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 - 363.
- [10] 刘美凤, 郭占成, 卢维昌. TiO₂ 直接电解还原过程的研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1752 - 1758.
- LIU Meifeng, GUO Zhan Cheng, LU Weichang. Process of direct electrochemical reduction of TiO₂ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1752 - 1758.
- [11] Fray D J, Farthing T W, Chen Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solution by electrolysis in a fused salt [P]. UK. International Patent PCT/GB99/01781, 1998 - 06 - 05.
- [12] 周宏明, 郑诗礼, 张懿. Nb₂O₅ 在 KOH 亚熔盐体系中的溶解行为[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 306 - 310.
- ZHOU Hong-ming, ZHENG Shi-li, ZHANG Yi. Dissolution behavior of Nb₂O₅ in KOH sub-molten salt [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 306 - 310.
- [13] Boghosian S, Godo A, Mediaas H, et al. Oxide complexes in alkali alkaline-earth chloride melts[J]. Acta Chem Scand, 1991, 45: 145 - 157.
- [14] Yan X Y, Fray D J. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb₂O₅ in a eutectic CaCl₂-NaCl melt[J]. Metall Trans B, 2002, 33: 685 - 693.
- [15] Gruber H, Krautz E. Magnetoresistance and conductivity in the binary-system titanium oxygen. 2. Semiconductive titanium-oxides[J]. Phys Status Solidi A, 1982, 69: 287 - 295.
- [16] Yan X Y, Fray D J. Direct electrochemical reduction of niobium pentoxide to niobium metal in a eutectic of CaCl₂-NaCl melt [A]. Schneider W. Light Metals [C]. USA, Wolfgang Schneider, 2002. 5 - 10.

(编辑 袁赛前)