

阴极掺杂提高熔盐电脱氧制备 锆电解效率的机制

李晴宇, 杜继红, 奚正平, 李争显, 杨升红

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用熔盐电脱氧法, 在 CaCl_2 熔盐中, 以烧结的方式掺杂不同摩尔分数 CaCO_3 粉末的 ZrO_2 为阴极, 石墨棒为阳极, 温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 电压为 3.1 V , 制备出锆。研究掺杂物及其浓度对阴极的形貌、电解反应的影响。结果表明: 掺杂物 CaCO_3 提高了 ZrO_2 电解脱氧的速度; 掺杂还增加电脱氧的有效反应面积, 使电流效率提高, 有效地缩短电脱氧所需的时间。

关键词: 掺杂; CaCO_3 ; 熔盐电脱氧; ZrO_2 ; 锆; 电流效率; 机制

中图分类号: TG146.4⁺14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1575-05

短流程及低能耗制备材料是支撑人类社会可持续发展的关键技术之一, 本实验在对由氧化钛、氧化锆电化学还原制备钛、锆及其混合氧化物电化学还原制备合金研究的基础上^[1,2], 致力于提高电化学还原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^[3,4]。本研究采用氧化锆熔盐电脱氧法制备锆, 通过在 ZrO_2 中掺杂适量的 CaCO_3 , 形成钙钛矿结构的 CaZrO_3 相, 使阴极在一定程度上具有离子-电子导电性, 从而改变阴极的性能, 提高烧结样品中的氧空位, 增加其电化学反应活性及电解反应的有效面积, 提高电流效率, 有效地缩短电脱氧所需的时间, 并主要研究了掺杂 CaCO_3 对阴极性能及电解反应的影响。

1 实验

实验所用原料为分析纯 ZrO_2 、 CaCO_3 粉末(天津市福晨化学试剂厂)和分析纯无水 CaCl_2 (天津市百世化学试剂厂)。 ZrO_2 粉末掺杂 5%、10%、15%(摩尔分数, 下同)的 CaCO_3 , 混和均匀, 经冷等静压成型, 高温烧结后, 作为电解还原的阴极。

将适量的分析纯无水 CaCl_2 放入石墨坩埚, 置于密闭不锈钢反应器内, 充氩气, 程序升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 。电解实验时, 将悬挂在电极引线上的掺杂 CaCO_3 的 ZrO_2 烧结试样插入装有熔盐 CaCl_2 的石墨坩埚中, 以尺寸为 $\Phi 20\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ 的高纯石墨棒为阳极, 样品作为阴极, 在一定电压下电解, 电解电源: WYK-3030 型直流稳压电源。电解结束后, 用 1% 盐酸溶液及蒸馏水超

声清洗电解产物, 低温干燥。产物分别用 JSM-6460 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察形貌, 并且用 INCA X-Sight X 射线能谱 (EDS) 进行成分分析。用日本理学 D/max-2200pc 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析相组成, 衍射条件为: 阳极选用铜靶, 衍射角 2θ : $15^\circ \sim 75^\circ$, 扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$, 电子加速电压为 40 kV , 电流为 40 mA 。

2 掺杂 CaCO_3 的理论基础

在研究由 TiO_2 熔盐电解制备钛时, 发现在 TiO_2 中掺杂适量的 CaCO_3 可以显著提高电解效率^[3,4]。进一步的实验证明, 这一思路应用于 ZrO_2 熔盐电解制备锆时, 同样显著提高了电解效率。X 射线衍射分析表明, 无论是在 TiO_2 还是 ZrO_2 中掺杂 CaCO_3 , 均产生钙钛矿结构相。钙钛矿结构如图 1 所示。化学式可用 ABO_3 表示, A 代表一个半径较大的配位数为 12 的 +2 价阳离子, 如 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 等, B 代表一个半径较小, 配位数为 6 的 +4 价阳离子, 如 Ce^{4+} 、 Zr^{4+} 等, 晶胞结构决定于 A 和 B 离子的相对尺寸^[5]。

在钙钛矿的晶格结构中, 氧离子和半径较大的一种正离子 A 形成立方最紧密堆积, 半径较小的另一种正离子 B 则占据氧离子八面体间隙位置, 而 A 离子实际上是处于由 8 个氧离子八面体通过彼此共顶点连接而成的氧离子二十面体间隙位置。由于 A 离子与氧离子同在一个密堆层, 其结合具有离子键的特征, 因此 A 位的价态变化必然直接影响氧离子的状态, 这是产生氧空位的直接原因。而 B 位离子价态的变化也会随之

收到初稿日期: 2008-11-28; 收到修改稿日期: 2008-12-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50434030); 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)(2007CB613801)

作者简介: 李晴宇, 女, 1971 年生, 硕士, 高级工程师, 西北有色金属研究, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86230194

影响周围氧离子的配位状态, 并引起多面体结构的演变。材料电子导电性是由 *B* 位过渡金属离子决定。可见, *A* 位和 *B* 位元素的价态改变时, 会改变钙钛矿结构的离子、电子导电性, 使其具有离子-电子混合导电^[5,6]。因此, 在熔盐电解时, 能够促进电化学反应的进行, 降低极化损耗, 从而提高电解效率。

另一方面, 掺杂CaCO₃对阴极片的结构也产生影响, 由于CaO在CaCl₂熔盐中的溶解度达到19.4%(摩尔分数), 在电解过程中, 阴极的电解产物CaO溶解在熔盐中, 在阴极片中形成更多的孔洞, 有利于熔盐的浸入及氧离子的扩散, 而且增大了反应的比表面积, 在阴极内部形成更多的反应界面, 更有利于电解脱氧的进行, 也加快了电解反应的速度。

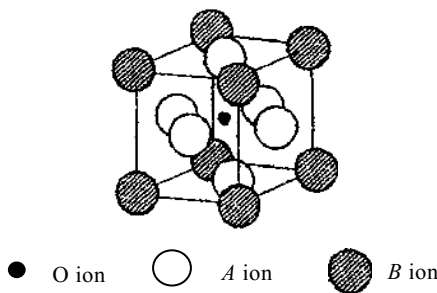


图1 钙钛矿结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of Perovskite structure

3 结果与讨论

3.1 掺杂不同摩尔分数CaCO₃对ZrO₂阴极性能的影响

图 2 为掺杂了不同摩尔分数 CaCO₃ 的 ZrO₂ 样品经高温烧结后的 XRD 图谱。由图 2 可知, ZrO₂ 掺杂 CaCO₃ 后, 主相为 ZrO₂ 相, 还含有一定量的 CaZrO₃

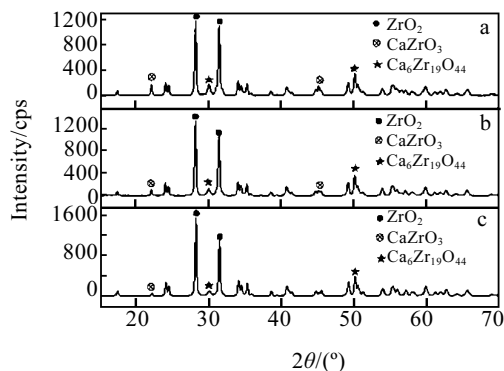


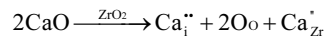
图 2 掺杂不同摩尔分数CaCO₃的ZrO₂样品950 °C烧结6 h的 XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of pure ZrO₂ and ZrO₂ doped with different contents of CaCO₃ sintered at 900 °C for 6 h: (a) 15%, (b) 10%, and (c) 5%

相及Ca₆Zr₁₉O₄₄相。随着掺杂量的增大, CaZrO₃相及Ca₆Zr₁₉O₄₄相的含量增大。这是由于在ZrO₂颗粒间存在的CaCO₃, 在950 °C烧结时会分解为CaO和CO₂, 同时CaO与ZrO₂在高温下发生固相反应形成CaZrO₃相, 即: ZrO₂+CaO=CaZrO₃。

Fray^[7]认为, ZrO₂是绝缘体, 电脱氧反应开始于与电极引线接触的颗粒上, 并在颗粒表面迅速蔓延, 通过氧化物还原形成多孔的铅表面层, 并逐渐渗入到颗粒中。掺杂CaCO₃产生的CaZrO₃相, 它具有一定的导电性, 那么ZrO₂阴极片就不再是绝缘体。电脱氧反应不是仅仅开始于与电极引线接触的颗粒上, 而是开始于整个阴极片。这样必然在一定程度上加快了电脱氧反应的速度。另外, 已有的实验证明^[2], CaZrO₃是ZrO₂电脱氧反应的中间产物, 掺杂CaCO₃产生的CaZrO₃相, 就是先生成的稳定晶核, 在ZrO₂电解过程中, 以预先形成的CaZrO₃为晶核的基础上继续进行脱氧反应, 也会加快电解反应的速度, 提高电解效率。

Ca₆Zr₁₉O₄₄的生成是ZrO₂与CaO在高温下形成间隙式固溶体^[8]:



化学式为: Ca_{2x}Zr_{1-x}O₂, *x* 为参数, Ca₆Zr₁₉O₄₄ 换算为此化学式为 Ca_{0.27}Zr_{0.86}O₂, *x* 约等于 0.135。

Ca²⁺位于ZrO₂的晶格八面体间隙中, 生成间隙固溶体, 外来杂质Ca²⁺原子进入ZrO₂晶格间隙时, 必然引起ZrO₂晶体结构中电价的不平衡, 这时就会通过生成空位, 产生离子的价态变化来保持电价平衡。而且, 间隙式固溶体的生成, 一般都使晶格常数增大, 增加到一定程度, 破坏ZrO₂晶体质点排列的有序性, 引起晶体的晶格及周期性势场的畸变, 使固溶体变得不稳定, 处于高能量的活化状态, 有利于以扩散现象为基础的一系列高温过程, 如固相反应、相转变和烧结过程等。而熔盐电解由氧化物制备金属时, 涉及的过程如下: (1)反应离子由熔体向电极移动, 这一阶段在很大程度上靠扩散实现; (2)反应离子在电极表面进行电极反应前的转化过程, 如表面吸附等; (3)电子在电极上的传递(电化学氧化或电化学还原反应); (4)反应产物在电极表面进行反应后的转化过程, 例如反应产物的复合、分解和其它化学反应; (5)反应产物形成新相, 或反应产物自电极表面向电解质熔体的传递。在这些连续复杂的反应过程中, 总存在一个最慢的环节, 决定着整个电极反应过程的动力学。在ZrO₂的电脱氧反应过程中, 扩散过程是反应的控制步骤, ZrO₂与CaO形成间隙固溶体, 会促进扩散反应的进行, 从而促进电脱氧反应的进行。

纯ZrO₂经过烧结后, 相组成仅为ZrO₂相。ZrO₂

掺杂不同摩尔分数的 CaCO_3 后，均形成了一定量的钙钛矿结构相 CaZrO_3 及间隙式固熔体相 $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$ ，且这2种相的含量随掺杂量的增大而增大。这2种相的生成均会提高电导率、增加阴极的电化学反应活性，从而促进电解反应的进行，提高电解效率。

掺杂不同摩尔分数 CaCO_3 的 ZrO_2 样品经高温烧结后，测其密度、孔隙率、比表面积及平均孔径，其结果如表1所示。从表1可看出，掺杂 CaCO_3 的 ZrO_2 阴极，孔隙率、比表面积、平均孔径增加，密度降低，而且随着掺杂量的增大，密度下降，孔隙率、比表面积均随之增大，未掺杂的 ZrO_2 样品与掺杂 5% CaCO_3 样品的平均孔径相当。掺杂量越大，比表面积、平均孔径的变化越大。

表 1 掺杂 CaCO_3 后 ZrO_2 阴极的孔隙率与比表面积

Table 1 Effects of doping content on porosity and specific surface area specific surface of ZrO_2 pallets

Properties	ZrO_2	ZrO_2 doped		
		5% CaCO_3	10% CaCO_3	15% CaCO_3
Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	5.42	4.81	4.48	4.30
Porosity/%	8.0	18.3	23.9	27.0
Specific surface / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	1.26	1.33	1.83	3.25
Mean pore size/nm	129.79	128.04	144.21	179.65

3.2 掺杂不同摩尔分数 CaCO_3 对 ZrO_2 制备锆的影响

对于纯 ZrO_2 样品及掺杂不同量 CaCO_3 的阴极片，在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 3.1 V 条件下进行 8 h 电解后，用扫描电镜进行表面形貌分析，其结果见图3。

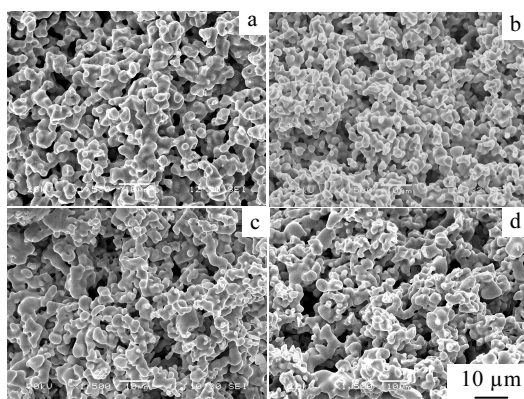
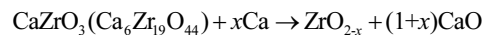


图 3 纯 ZrO_2 样品及掺杂不同量 CaCO_3 的样品在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 3.1 V 电解 8 h 后产物 SEM 照片

Fig.3 SEM images of morphologies of ZrO_2 and CaCO_3 doped ZrO_2 electrolyzed at 3.1 V in molten CaCl_2 at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h : (a) ZrO_2 , (b) ZrO_2 doped 5% CaCO_3 , (c) ZrO_2 doped 10% CaCO_3 , and (d) ZrO_2 doped 15% CaCO_3 ,

所有样品电解后，随着掺杂量的增大，电解产物的孔隙也越大。这是由于 CaZrO_3 及 $\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$ 在电解时会分解出 CaO ，电解反应如下：



CaO 在 CaCl_2 中有很高的溶解度，达 19.4% (摩尔分数)， CaO 溶解于熔盐 CaCl_2 ，留下空隙，掺杂量越大，溶入熔盐中的 CaO 就越多，所得产物的孔隙越大。

对于 ZrO_2 及掺杂不同摩尔分数 CaCO_3 的样品电解 8 h 后，对其断面用能谱进行成分分析，其结果如表2所示。从表2中可以看出，纯 ZrO_2 样品电解 8 h 后，电解程度较低，氧含量为 $44.23\text{at}\%$ ，锆含量为 $10.58\text{at}\%$ ，含有钙元素、氯元素。掺杂 5% CaCO_3 的 ZrO_2 样品电解后，氧含量为 $39.52\text{at}\%$ ，锆含量为 $56.25\text{at}\%$ ，含有钙元素，未检出氯元素，对于掺杂 10% CaCO_3 的 ZrO_2 样品，电解后，氧含量为 $35.07\text{at}\%$ ，锆含量为 $60.97\text{at}\%$ ，含有钙元素，未检出氯元素，可以看出，掺杂 10% CaCO_3 的 ZrO_2 样品电解 8 h 后，大部分的氧元素已脱除。对于掺杂 15% CaCO_3 的 ZrO_2 样品电解后，氧含量为 $22.65\text{at}\%$ ，锆含量为 $77.35\text{at}\%$ ，未检出钙、氯元素，根据在文献[2]中的研究，锆在 $862\text{ }^\circ\text{C}$ 以上为体心立方结构，锆能溶解 $29\text{at}\%$ 氧而形成固溶体，因为锆在固态时对氧有相当的溶解度，而且氧在锆中占据八面体间隙，结合牢固。因此，对于熔盐电脱氧法来说，固溶氧的脱除需要较长的电解时间。从能谱分析的结果看出，随着掺杂量的增大，电解速度及电解程度随之提高。

为了了解掺杂不同量 CaCO_3 的阴极片对电解结果的影响，对电解后的样品进行 X 射线衍射分析 (如图4所示)。可见，纯 ZrO_2 电解 8 h 后，脱氧程度还比较低，产物主要是金属 Zr 、 Zr_3O 、 $\text{Ca}_2\text{Zr}_7\text{O}_6$ 、 ZrCl_2 、 ZrCl 、 CaO 。反应的中间产物较多，含有锆的低价氧化物、氯化物及电脱氧反应的中间物 $\text{Ca}_2\text{Zr}_7\text{O}_6$ 。掺杂 5% CaCO_3

表 2 掺杂不同摩尔分数 CaCO_3 的 ZrO_2 阴极经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 3.1 V 电解 8 h 后的成分分析

Table 2 Compositions of pure ZrO_2 and ZrO_2 doped with different contents of CaCO_3 electrolyzed at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 8 h (at%)

Elements	Pure ZrO_2	ZrO_2 doped 5% CaCO_3	ZrO_2 doped 10% CaCO_3	ZrO_2 doped 15% CaCO_3
O	44.23	39.52	35.07	22.65
Cl	24.36	/	/	/
Ca	20.82	4.23	3.96	/
Zr	10.58	56.25	60.97	77.35

的ZrO₂样品电解后,产物主要是Zr、ZrCl、ZrO、ZrCl₂,可看出主要为锆及少量锆的低价氧化物及氯化物;掺杂10%CaCO₃的ZrO₂样品电解后,产物主要为锆及很少量的ZrO和ZrCl₂。掺杂15%CaCO₃的ZrO₂样品电解后产物几乎全部为锆,伴有极少量的ZrO。随着掺杂量的增加,产物的相组成中金属锆的量增大,电解程度增高。

电流效率的计算公式^[1]为:

$$C.E(\%) = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{理论析出物质的量}} = \frac{W}{qIt} \quad (1)$$

式中: C.E为电流效率(%); q为析出物质的电化学当量(g·A⁻¹·h⁻¹), 对于Zr来说为0.8506 g·A⁻¹·h⁻¹; I为电解电流(A); t为电解时间(h)。

根据样品中ZrO₂的量及析出金属的量,利用公式(1)计算ZrO₂及掺杂不同量CaCO₃样品在相同电解条件下电解8 h的电流效率(如表3所示)。从表3看出,掺杂CaCO₃能显著提高ZrO₂电脱氧的电流效率,而且,电流效率随着掺杂量的增大而提高。

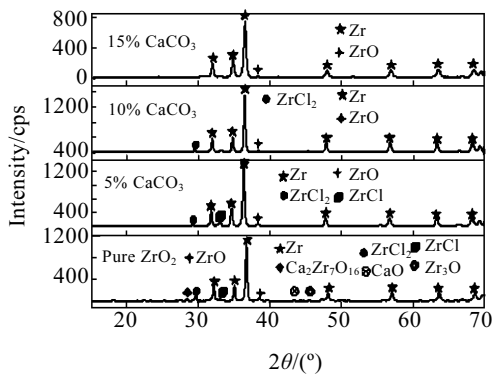


图 4 ZrO₂及掺杂不同摩尔分数CaCO₃样品在在3.1 V、900 °C条件下电解 8 h的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of ZrO₂ and CaCO₃ doped ZrO₂ electrolyzed at 3.1 V in molten CaCl₂ at 900 °C for 8 h

表3 ZrO₂及ZrO₂掺杂不同摩尔分数CaCO₃样品经3.1 V, 900 °C电解 8 h的电流效率

Table 3 Current efficiency of ZrO₂ and CaCO₃ doped ZrO₂ electrolyzed at 3.1 V in molten CaCl₂ at 900 °C for 8 h

Contents of CaCO ₃ /mol%	0	5	10	15
Current efficiency/%	4.19	11.45	12.57	13.58

4 结 论

1) ZrO₂中掺杂适量的 CaCO₃在高温烧结时,发生固相反应,形成钙钛矿结构的相 CaZrO₃,使阴极在一定程度上具有离子-电子导电性,从而改变阴极的性能,增加其电化学反应活性,提高电解效率,有效地缩短电脱氧所需的时间。

2) ZrO₂中掺杂适量的 CaCO₃在高温烧结时,生成间隙式固溶体 Ca₆Zr₁₉O₄₄,引起 ZrO₂晶体结构中电价的不平衡,从而通过生成空位,产生离子的价态变化来保持电价平衡;间隙式固溶体的生成,使晶格常数增大,破坏了 ZrO₂晶体的质点排列的有序性,使固溶体变得不稳定,有利于以扩散现象为基础的反应进行。

3) CaO 在 CaCl₂熔盐中的溶解度达到 19.4%(摩尔分数)时,在电解过程中,阴极的电解产物 CaO 溶解在熔盐中,形成更多的孔洞,有利于熔盐的浸入,而且增大反应的比表面积,更有利于电解脱氧的进行,也加快电解反应的速度,提高电解效率。

参考文献 References

[1] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1045

[2] Li Qingyu(李晴宇), Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(S1): 560

[3] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 96

[4] Du Jihong(杜继红), Xi Zhengping(奚正平), Li Qingyu(李晴宇) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007, 31(3): 336

[5] Li Zhongqiu(李中秋), Hou Guiqin(侯桂芹), Zhang Wenli(张文丽). *Journal of Hebei Institute of Technology*(河北理工学院学报)[J], 2006, 28(1): 71

[6] Wang Jide(王吉德), Su Xintai(宿新泰), Liu Ruiquan(刘瑞泉). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2004, 16(5): 829

[7] Fray D J, Chen G Z. *Materials Science and Technology*[J], 2004, 20(3): 295

[8] He Yunqiu(贺蕴秋). *Physical Chemistry of Inorganic Material*(无机材料物理化学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005

Mechanism on Increasing Electroanalysis Efficiency by Cathode Doping for the Metal Zirconium Prepared by Electro-Deoxidization in Molten Salt

Li Qingyu, Du Jihong, Xi Zhengping, Li Zhengxian, Yang Shenghong

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Metal zirconium was prepared by electro-deoxidization method by using CaCl_2 molten as electrolyte, sintered ZrO_2 and ZrO_2 doped different mole CaCO_3 pallets as cathode, graphite rod as anode. The pallets were electrolyzed at $900\text{ }^\circ\text{C}$ and 3.1 V for 8 h. It is found that the rate of electro-deoxidization reaction for ZrO_2 and the current efficiency were increased, and the reaction time of Electro-deoxidization was shortened by adding CaCO_3 .

Key words: doping; CaCO_3 ; electro-deoxidization; ZrO_2 ; zirconium; current efficiency; mechanism

Biography: Li Qingyu, Master, Senior Engineering, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86230194