

CaCl₂-NaCl 熔盐电脱氧法制备金属 Ta *

胡小锋 许茜

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要 在 800 ℃ 的 CaCl₂-NaCl 混合熔盐体系内, 以烧结后的 Ta₂O₅ 片体做阴极、高密度石墨碳棒做阳极, 在工作电压为 3.1 V 的条件下进行电解脱氧反应. 研究了 1000 ℃ 烧结 4 h 前、后 Ta₂O₅ 片体的孔隙率和微观形貌, 以及阴极片结构对电解还原反应过程的影响; 利用 XRD 分析了电解产物的相组成, 采用称重法测量了电解产物的氧含量. 结果表明, 采用熔盐电脱氧法可以制备出金属 Ta, 其阴极片的大孔隙率有利于电解脱氧反应的进行; 扩散过程是影响熔盐电脱氧反应速度的重要环节.

关键词 Ta₂O₅, 电脱氧, Ta, 熔盐, 扩散

中图分类号 TG146.4 TF111.52 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2006)03-0285-05

PREPARATION OF TANTALUM BY ELECTRO-DEOXIDATION IN A CaCl₂-NaCl MELT

HU Xiaofeng, XU Qian

School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004

Correspondent: XU Qian, professor, Tel: (024)83687731, E-mail: qianxu201@mail.neu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50374030)

Manuscript received 2005-06-27, in revised form 2005-10-08

ABSTRACT Tantalum was prepared by electro-deoxidation from Ta₂O₅ in a CaCl₂-NaCl melt at 800 ℃. Ta₂O₅ powders were compacted into pellets and sintered at 1000 ℃ for 4 h, and then conducted as a cathode, while a high-density graphite rod as an anode. The micro-structural features of the Ta₂O₅ pellets before and after sintering were investigated experimentally, and the products of the electro-deoxidation were examined by XRD. The oxygen contents in the prepared products were determined by weighing the metal samples before and after re-oxidation in oxygen atmosphere. The results showed that high porosity in the sintered pellets can enhance the rate and extent of electro-deoxidation. It was found that the diffusion played an important role in the reduction process.

KEY WORDS Ta₂O₅, electro-deoxidation, tantalum, molten salt, diffusion

金属 Ta 具有熔点高、延展性好、导电导热性能优良等优点, 且其表面氧化膜的介电常数大, 主要应用于电子工业制造电容器. 此外, Ta 及其合金还广泛应用于宇航、武器系统及医学等领域^[1-7]. 目前, 国内外工业生产 Ta 粉的方法主要有 2 种: 氟钽酸钾钠热还原法和氧化钽碳热还原法. 然而, 现有工艺生产成本高、工艺复杂、能耗大且污染环境^[8]. 熔盐电脱氧法是 2000 年由英国剑桥大学 Fray, Farthing 和 Chen 发明的一种用金属氧化物制备金属单质的新方法^[9], 该方法具有成本低、工艺简单、少污染等特点. 至今, 人们已经采用熔盐电脱氧法制备

出了金属 Ti, Cr, Nb 以及合金 Ni₂MnGa^[10-14] 等. 本文报道了采用熔盐电脱氧法以 Ta₂O₅ 为原料制备金属 Ta 的可行性.

1 实验方法

1.1 实验原理及过程

本研究以阴极电脱氧理论^[15]为理论基础, 将烧结后的固体 Ta₂O₅ 片体作阴极, 用高密度石墨碳棒作阳极, 以 CaCl₂-NaCl 混合熔盐为电解质, 电解温度为 800 ℃.

表 1 为 800 ℃ 下 Ta₂O₅, CaCl₂ 及 NaCl 的理论分解电压的计算结果, 计算中用到的热力学数据来自文献^[16]. 从表可见, 800 ℃ 下 Ta₂O₅ 的理论分解电压小于熔盐的分解电压. 如果电解电压控制在 3.23 V 以下, 可以实现 Ta₂O₅ 的脱氧而无电解质的分解, 本实验采用的工作电压为 3.1 V.

* 国家自然科学基金资助项目 50374030

收到初稿日期: 2005-06-27, 收到修改稿日期: 2005-10-08

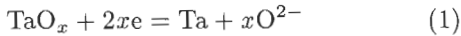
作者简介: 胡小锋, 男, 1982 年生, 硕士生

表 1 Ta₂O₅, CaCl₂ 及 NaCl 在 800 °C 下的理论分解电压
Table 1 The decomposition voltages of Ta₂O₅, CaCl₂ and NaCl at 800 °C

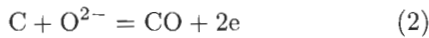
Reaction	Decomposition voltage, V
2Ta(s)+(5/2)O ₂ (g)=Ta ₂ O ₅ (s)	1.64
Ca(l)+Cl ₂ (g)=CaCl ₂ (l)	3.33
Na(l)+(1/2)Cl ₂ (g)=NaCl(s)	3.23

电解开始后, 阴极 Ta₂O₅ 片体中的氧从晶体颗粒内部向片体与熔盐的界面处扩散, 并以氧离子 O²⁻ 的形式进入熔盐; 在熔盐中迁移到达阳极, 并在阳极上析出. 由于本研究采用活性碳阳极, 所以阳极产物为 CO 或 CO₂, 电极反应如下:

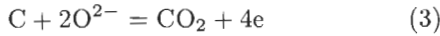
阴极反应



阳极反应



或



将约 2 g 的 Ta₂O₅ 粉末压成圆片体 (直径为 15 mm), 作用于片体上的压力分别为 10, 15 和 30 MPa, 将样品在 1000 °C 下烧结 4 h. 混合熔盐 CaCl₂-NaCl 按质量比 7 : 3 进行配比, 混合均匀后在 350 °C 下干燥待用. 电解实验在氩气保护下进行, 当熔盐温度达到 800 °C 时, 开始预电解 2 h, 预电解电压为 2.6 V, 同时每隔 30 s 记录一个电流数据. 预电解结束后抽出阴极碳棒, 插入 Ta₂O₅ 阴极片开始正式电解 8 h, 工作电压为 3.1 V. 电解结束后, 取出电解产物, 需要做 SEM 的产物用水把片体表面的熔盐去除, 然后干燥待用. 其它样品经粉碎后先用稀盐酸和水冲洗, 然后过滤干燥.

1.2 实验设备及原料

实验装置如图 1 所示. 实验采用不锈钢筒作为反应

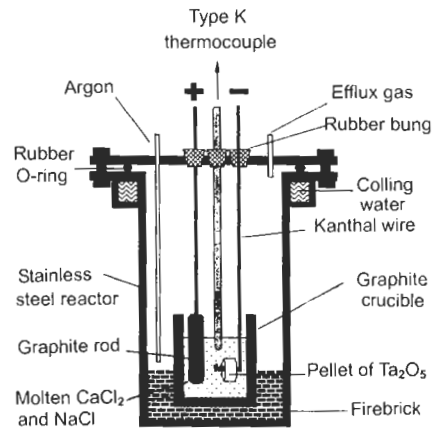


图 1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of the electrolytic cell

器, 内置盛装熔盐的石墨坩埚 (内径为 52 mm, 长为 90 mm). 电极导线采用直径为 1.5 mm 的 Fe-Cr-Al 丝, 实验采用 WYK-3010 直流稳压电源; 原料 Ta₂O₅ 的纯度为 99.99%, CaCl₂ 和 NaCl 均为分析纯, 实验采用工业氩气作为保护性气体.

采用液体静力称重法对烧结前、后阴极片的孔隙率进行测量; 用计算机记录电解还原过程的电流变化; 利用日本理学 D/max-2500 PC 型 X 射线衍射仪 (CuK_α) 分析电解后阴极片产物的相组成; 用 SSX-550 型扫描电子显微镜观察阴极片烧结前、后及电解后产物的显微结构形貌; 采用氧化称重法分析电解产物中的残余氧含量.

2 实验结果与讨论

2.1 烧结前、后阴极片的孔隙率及其形貌分析

样品经过烧结之后体积明显收缩, 并且随着制片压力增大体积收缩也越大. 烧结后的样品强度明显增加. 表 2 为不同压力下 Ta₂O₅ 阴极片经过 1000 °C 烧结 4 h 前、后片体的孔隙率大小及其厚度. 从表可见, 制片压力的增加会使未经烧结的样品孔隙率减小, 并且闭孔率在整个孔隙率中所占份额增加. 经过烧结后, 压力较小的样品孔隙率较大, 且所有样品的开 / 闭孔隙率比趋于一致.

图 2 为不同压力下 Ta₂O₅ 阴极片烧结前、后的 SEM 图. 比较图 2a, b, c 可见, 烧结前的样品, 制片压力较大

表 2 不同压力下 Ta₂O₅ 阴极经 1000 °C, 4 h 烧结前、后的孔隙率及厚度

Table 2 Porosity and thickness for Ta₂O₅ pellets under different pressure before and after sintering at 1000 °C for 4 h

Pressure MPa	Porosity before sintering			Porosity after sintering			Thickness after sintering mm
	Opening porosity %	Closing porosity %	Ratio of opening to closing porosity	Opening porosity %	Closing porosity %	Ratio of opening to closing porosity	
10	36.81	37.75	0.98	35.53	37.56	0.95	3.34
15	34.70	36.25	0.96	34.03	35.73	0.95	3.01
30	31.96	34.64	0.92	31.43	32.95	0.95	2.68

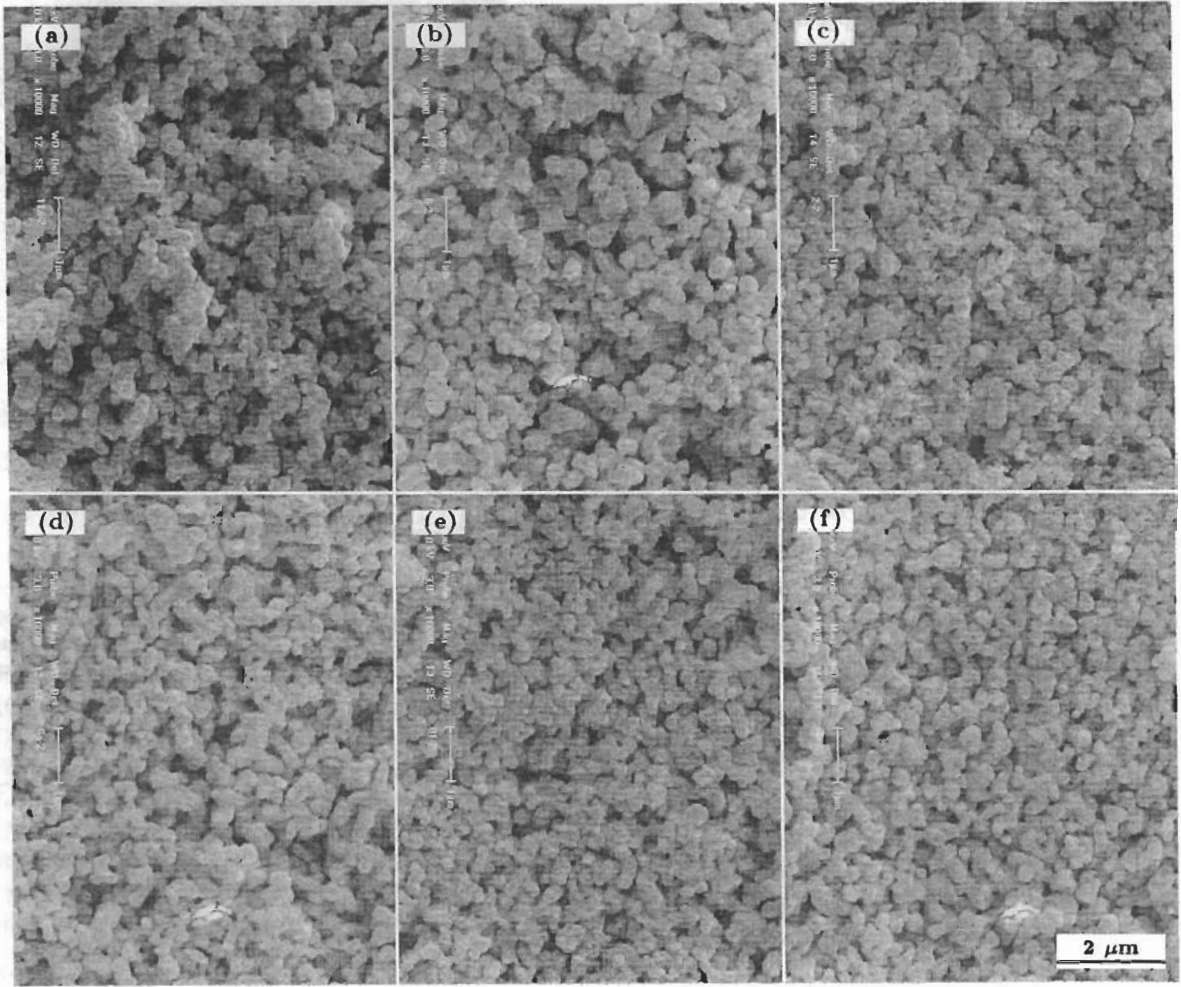


图 2 不同压力下制备的 Ta₂O₅ 阴极片的 SEM 图

Fig.2 SEM images of Ta₂O₅ pellets prepared under different pressures

(a) 10 MPa, before sintering (b) 15 MPa, before sintering (c) 30 MPa, before sintering (d) 10 MPa, after 1000 °C sintering for 9 h (e) 15 MPa, after sintering (f) 30 MPa after sintering

时孔径尺寸较小，样品也较致密，这与孔隙率的测量结果一致。比较图 2d, e, f 可见，与烧结前相比，烧结后的样品更加致密，颗粒间的孔隙也明显变小。

2.2 电解电流曲线及其产物的 X 射线衍射分析

图 3 为不同压力下制备的阴极片电解电流与时间曲线变化图。从图可见，电流曲线先是维持在第 1 个较高的电流平台，然后降至第 2 个低电流平台，最后电流有较大增加。烧结后的 Ta₂O₅ 阴极片近似于半导体，当电极之间加载 3.1 V 电压时，靠近电极导线的 Ta₂O₅ 先电解脱氧。部分脱氧后的 Ta 低价氧化物是可以导电的，使电荷可以传递到阴极片体的四周，使反应能继续向片体表面和内部逐渐进行，电流维持在一个较稳定的值。当阴极 - 熔盐 - 电子界面处的反应基本完成之后，电脱氧的反应将受氧离子在阴极片的扩散及熔盐在多孔阴极片内部的扩散所控制。由于扩散速度较慢，所以电流较小，脱氧速度很慢。但是在 6—7 h 后，电解电流又增大，这很可能

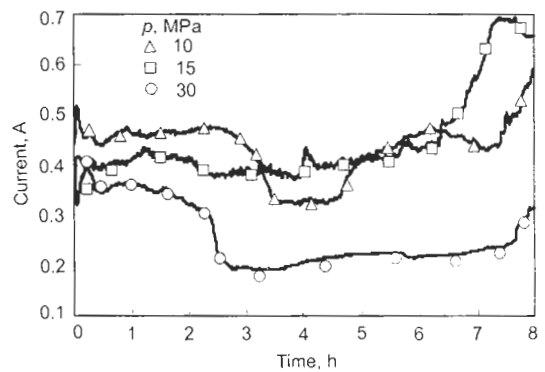


图 3 不同压力制备的 Ta₂O₅ 阴极片电解过程中的电流与时间曲线图

Fig.3 Current-time plots of Ta₂O₅ pellets prepared under different pressures during electrolysis

是因为随着电解反应的进行熔盐体系内部的石墨微粒增多(石墨主要来自碳电极和石墨坩埚)，可能导致了阴 -

阳极之间的电子导电,就像是“短路”一样,电流变大。

阴极片的孔隙率大小是影响熔盐向片体内部扩散和 O^{2-} 离子向片体外部扩散难易程度的重要因素. 片体孔隙率越大,越有利于熔盐向多孔阴极内部的扩散,以及阴极片 Ta_2O_5 微粒中 O^{2-} 离子向熔盐与微粒界面处的扩散. 从前面分析可知, 10 MPa 压力下制备的阴极片孔隙率大,熔盐会更更多地进入阴极片体内部,使得在反应界面处有足够的 Ca^{2+} 与 O^{2-} 离子结合生成 CaO 并扩散出去,这样界面处的 O^{2-} 离子就会减少,对 Ta_2O_5 片体的脱氧反应有利. 所以从图 3 可以看出, 电流曲线的第 1 和第 2 阶段的平均电流是 10 MPa 的阴极片较大。

10 MPa 的阴极片脱氧后的产物一般易碎,产物内部没有硬块. 15 和 30 MPa 的阴极片脱氧产物明显分为两层:外层是电解后片体的表层,比较疏松;而内层是片体的内核部分,量较少但较硬. 图 4 为产物的 XRD 图. 从图可见, 10 MPa 的阴极片电解产物的 XRD 图只有 Ta 的衍射峰,而 15 和 30 MPa 的阴极片电解产物的 XRD 图中还有 Ta 的氧化物的衍射峰. 压力分别为 10, 15 和 30 MPa 时,电解产物的残余氧含量(质量分数,下同)分别为 1.6%, 8.4% 和 11.1%. 其中阴极片产物的内、外层残余氧含量分别为 13.0% 和 3.6%。

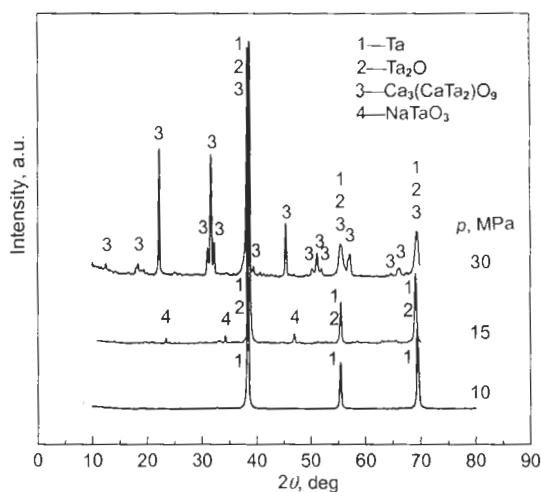


图 4 不同压力制备的 Ta_2O_5 阴极片电解产物的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns for electrolysis productions of Ta_2O_5 pellets prepared under different pressures

图 5 为 10 MPa 压制的阴极片电解后产物表面的 SEM 图. 从图可见, 10 MPa 的阴极片电解产物明显呈海绵态,表面疏松多孔,颗粒细小且均匀。

2.3 熔盐扩散对电解过程的影响

图 6 为 10 MPa 的阴极片在电解过程中中断工作电压后又恢复电压的电流与时间的曲线图. 曲线可分为 4 部分: 第 1 部分为预电解时的电流变化曲线, 预电解时间为

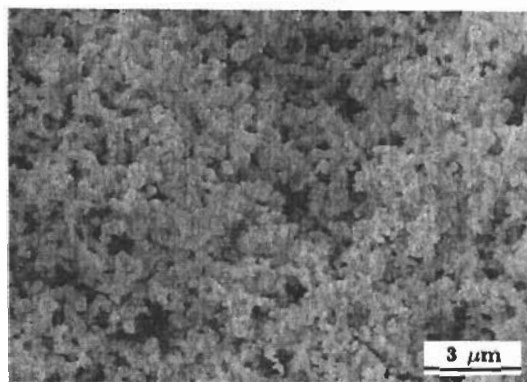


图 5 10 MPa 压制 1000 °C 烧结 4 h 的阴极片电解产物 SEM 图

Fig.5 SEM image of the electrolysis production of Ta_2O_5 pellet compacted under 10 MPa after sintering at 1000 °C for 4 h

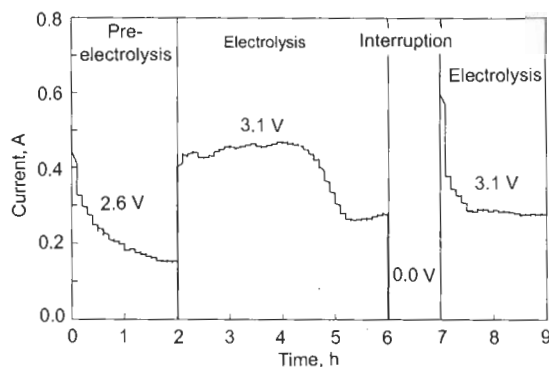


图 6 电脱氧过程中中断工作电压后的电流与时间曲线图

Fig.6 Current-time plot of electro-deoxidation process after interrupting voltage for the sample in Fig.6

2 h; 第 2 部分和第 4 部分均为电解电流变化曲线, 电解时间共计 6 h; 第 3 部分为电压中断部分, 不加载工作电压, 中断 1 h。

电解前进行预电解是为了去除熔盐内的水分和杂质. 从图 6 可见, 当电解进行到第 2 个平台阶段(电流值约为 0.27 A), 即电解 4 h 后中断工作电压. 重新加载电压后电流变得很大, 最大接近 0.7 A. 虽然电流下降很快, 但电流降至中断前的电流值需要 0.5 h 左右. 虽然电压中断时电解反应停止, 但是多孔阴极中的扩散过程仍在继续. 在阴极晶体颗粒中的 O^{2-} 离子可以扩散至阴极-熔盐界面, 同时在阴极-熔盐界面的微孔中 O^{2-} 离子可以扩散到体熔盐(阴极片外部的熔盐)中. 当重新加上电压后, 由于阴极的浓差极化的降低, 使电流增加. 若在电解反应进行时, 能够有足够的时间或者是阴极片体的孔隙率大一些, 允许阴极微孔中的熔盐与体熔盐充分交换, 减少反应界面处的 O^{2-} 离子的聚集, 减小孔隙内熔盐的浓差极化, 则脱氧反应的电流会增大, 电脱氧反应进行就会更快。

3 结论

(1) 采用熔盐电脱氧法可以制备出金属 Ta. 10 MPa 压力下压制的阴极片脱氧效果较好, 在 1000 °C 烧结 4 h 的片体经过 8 h 电解, 电解产物的残余氧含量为 1.6%.

(2) 制片压力和烧结过程对阴极片的孔隙率大小有较大影响. 压力小、孔隙率大, 而烧结会使孔隙率变小.

(3) 孔隙率的大小对电解脱氧过程有重要影响. 孔隙率大有利于熔盐电脱氧反应的进行, 同时反应电流大, 电脱氧产物含氧量也低.

(4) 熔盐向阴极片体内部的扩散和 O²⁻ 离子向阴极片体外部的扩散是影响熔盐电脱氧反应速度的重要环节, 增大孔隙率可能是改善扩散的有效途径.

本研究的实验部分得到东北大学吴艳、李海滨和邓丽琴同学的帮助, 在此作者一并表示感谢.

参考文献

- [1] He J L. *Eng Sci*, 2001; 3(12): 85
(何季麟. 中国工程科学, 2001; 3(12): 85)
- [2] Cardonne S M, Kumar P, Michaluk C A, Schwartz H D. *Int J Refract Met Hard Mater*, 1995; 13: 187
- [3] Liu S Y. *Rare Met Cem Carbides*, 1998; 26(2): 55
(刘世友. 稀有金属与硬质合金, 1998; 26(2): 55)
- [4] He J L. *Chin J Rare Met*, 2003; 27(1): 23
(何季麟. 稀有金属, 2003; 27(1): 23)
- [5] Ye F W. *Mater Rev*, 1997; 11(2): 27
(叶方伟. 材料导报, 1997; 11(2): 27)
- [6] Hu Z W, Li Z K, Zhang T J, Zhang X M. *Rare Met Cem Carbides*, 2003; 31(3): 34
(胡忠武, 李中奎, 张廷杰, 张小明. 稀有金属与硬质合金, 2003; 31(3): 34)
- [7] He J L. *Chin J Nonferrous Met*, 2004; 14(S1): 291
(何季麟. 中国有色金属学报, 2004; 14(专辑 S1): 291)
- [8] 《A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals》Editorial Committee. *A Handbook for Extractive Metallurgy of Nonferrous Metals—Zr, Hf, Nb, Ta, V*. Vol.2, Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 223
《有色金属提取冶金手册》编辑委员会. 有色金属提取冶金手册——稀有高熔点金属(下). 北京: 冶金工业出版社, 2002: 223)
- [9] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*, 2000; 407: 361
- [10] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. *Metall Mater Trans*, 2004; 35B: 223
- [11] Gordo E, Chen G Z, Fray D J. *Electrochim Acta*, 2004; 49: 2195
- [12] Yan X Y, Fray D J. *Metall Mater Trans*, 2002; 33B: 685
- [13] Yan X Y, Fray D J. *J Electrochem Soc*, 2005; 152: D12
- [14] Muir Wood A J, Copcutt R C, Chen G Z, Fray D J. *Adv Eng Mater*, 2003; 5: 650
- [15] Fray D J, Farthing T W, Chen Z. *UK International Patent, PCT/GB99/01781*, 1998
- [16] Liang Y J, Che Y C, Liu X X, Li N J. *Thermochemical Properties of Inorganic Substance*. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 467
(梁英教, 车荫昌, 刘晓霞, 李乃军. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 467)