

熔盐电脱氧法制备金属及合金的研究进展

贾雷, 严红燕, 李慧, 刘畅, 张帅

(华北理工大学冶金与能源学院 现代冶金技术教育部重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 熔盐电脱氧法具有能耗低、流程短、环境友好, 是一种具有划时代意义的绿色生产金属及合金的新方法, 其阴极还原机理是由直接电脱氧和钙的还原共同作用下的, 符合金属/固体氧化物/熔盐三相反应界面线动力学模型的还原过程, 加入少量的 CaO 或金属钙将有利于还原的进行。阴极是电脱氧成功的关键, 通常为保障一定的孔隙率和机械强度把球磨粒度控制在微米级, 压制力度控制在 10~15 MPa 之间, 升高烧结温度, 并在阴极中掺杂适量的造孔物质, 会提高孔隙率、氧离子的扩散速度以及导电性。国内外的研究者利用此方法制备金属单质 Cr、Si、Co、Ce 及合金进行了许多的尝试并取得成功, 其中年产吨级的钛已取得成功, 现如今如何提高电流效率仍是未来研究的热点。

关键词: 绿色冶金; FFC 法电脱氧; 还原机理; 阴极制备; 合金

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.011

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0069-09

现阶段, 工业上制备纯金属及合金的方法主要有重熔法、金属热还原法、碳热法和电解法^[1]。重熔法用于金属与合金的还原、熔化和精炼, 俄罗斯、西欧等发达国家利用重熔法生产了氧含量小于 0.1% 的金属与合金, 该法的熔炼温度在 1700~2000℃, 成本比金属热还原法高两倍。金属热还原法^[2]是 1948 年美国杜邦公司利用镁热还原法(Kroll 法)取代钠法了(Hunter 法)生产出了吨级海绵钛^[3], 实现工业化生产而进入大众视野。目前该法广泛用于生产金属及合金如钛铁合金、铅、锆等一系列金属。经过半个世纪的发展, 该法仍然存在生产不连续, 能耗大, 产品质量不稳定, 纯度较低的问题。碳热法是为解决金属热还原法能耗较大这一问题而提出并被应用的生产金属与合金的新

方法, 该法生产的产品价格低廉但会形成碳化物, 影响产品质量。电解法包含水溶液电解和熔盐电解, 这种方法流程短, 污染小, 常被用来生产超纯金属, 是新时期下最具发展潜力的绿色冶金新工艺。

传统熔盐电解法发展历程是在 1807 年, 英国化学家 H.Davy 首次电解 NaOH 制取得到金属 Na, 随后 1886 年, 美国的霍尔(C.M.Hall)和法国的埃鲁(P.L.T.Hero)申请了 NaAlF₆-Al₂O₃ 熔盐电解法制备金属铝的专利^[4], 这也是传统熔盐电解法制备提炼低熔点金属的灵感思路来源, 以高温熔盐为电解质电解相关金属的卤化物或氧化物, 利用其产物密度的不同得以分离, 得到低熔点金属。

收稿日期: 2019-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51674120、51874141); 河北省自然科学基金资助项目(E2016209163, E2018209266); 河北省高等学校科学技术研究项目(BJ2017050)

作者简介: 贾雷(1994-), 男, 硕士。主要研究方向为冶金物理化学。

通讯作者: 严红燕(1981-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为冶金物理化学。电话: 15201450959; E-mail:xiaoniji@126.com。

熔盐电脱氧法是由生产低熔点的传统熔盐电解法发展而来用于生产高熔点金属。最初在 1997 年,剑桥大学的三位冶金学家 Derek J.Fray、Tom W.Farthing 和 George Zheng Chen 试图通过电解将钛表面上的氧化膜消除掉,但是意外的发现这个过程可以直接将钛氧化物脱氧制备成金属钛。在 1998 年申请了利用熔盐电脱氧法制备金属钛的专利^[5],2000 年时在 Nature 上报了由二氧化钛直接熔盐电脱氧法制备了金属钛的 FFC 剑桥法 (Fray-Farthing-Chen Cambridge Process)^[6],该法区别于传统的在熔盐阴极上沉积的方法,其能耗低、流程短、环境友好,是一种具有划时代意义的绿色生产金属及合金的新方法。

1 FFC 法电解原理

FFC 电脱氧法的关键是以经压片烧结后的固态氧化物为阴极,以石墨(或惰性材料)为阳极,在低于金属熔点及熔盐分解压的条件下进行电解。在阴极金属氧化物被还原成金属或者合金,而在阳极氧离子通过 CaCl_2 熔盐到达阳极放电,产生 O_2 (惰性阳极) 或者 CO 及 CO_2 气体(石墨阳极)。

以电解三氧化二铬制备单质铬为例:将 Cr_2O_3 粉未经压铸,烧结后用耐高温的金属导体连接当作阴极,以石墨棒当作阳极,在 $650 \sim 950^\circ\text{C}$ 的 CaCl_2 熔盐体系中电解。



Chen^[7]研究了阴极氧化物还原的动力学建立了金属/固体氧化物/熔盐三相反应界线模型,证实了还原过程是从导电性较差的氧化物的表层向内层的逐渐转变还原为金属的过程。同时 Vishnu^[8]在 CaCl_2 熔盐中制备金属铀时发现表层有 88.3% 的 UO_2 还原为金属铀,而片体内部有 96.3% 的 UO_2 未被还原,进一步佐证金属/固体氧化物/熔盐三

相反应界线模型的合理性。

动力学模型已经建立但对于 FFC 剑桥工艺的还原机理却有氧离子化和钙热还原两种意见相左的观点。Frary 等^[6]认为还原是固态氧化物中的氧在电场作用下直接离子化形成 O_2^- ,与阳极石墨碳反应生成气体的直接电脱氧过程。为了说明这一问题,QIU 等^[9]采用循环伏安法利用金属孔洞电极研究了 NiO 和 Cr_2O_3 的阴极电化学行为, NiO 和 Cr_2O_3 分别比钙析出电位正 0.8 V 和 0.3 V,如果是钙热还原熔盐中应存在大量的 CaO ,但只检测到少量的氧从而证实了直接电脱氧机理的合理性。Wang 等^[10]在 850°C 的 CaCl_2 熔盐中用 FFC 法的电解稀土氧化物 Tb_4O_7 时,发现当设置电解电压 (3.6 V-4.2 V) 大于 CaCl_2 的分解电压 3.2 V 时,由于产生大量的金属钙,阻碍了 Ca^{2+} 的向氧化物内部扩散和 O_2^- 的向外扩散,最终影响了电解效率,反证了直接电脱氧的合理性。

而 Chen 等^[11]则认为由于金属钛溶解氧的电极电势比钙离子还原成钙的电极电势更正,更先发生反应,而钙还会与低价钛的氧化物反应生成钛酸盐,之后再进一步还原为金属单质或合金,钙的存在促进还原的进行。同时日本北海道大学 Ryosuke Suzuki 等^[12-13]确定 CaCl_2 易水解在熔盐中存在 CaO ,而 CaO 的理论分解压为 2.6 V (850°C),在熔盐电脱氧时设置电解电压为 3.0 V,势必产生金属钙,在高温下会参与到氧化物的还原过程中。并依据此还原机理提出了钙热还原电解法(OS 法)^[12],在 CaCl_2 - CaO - Ca 体系中,电压的设置应在 CaO 和 CaCl_2 之间,充分发挥钙的还原作用还原金属氧化物,实现了连续化生产。目前已成功制备 TiCr_2 ^[14] 金属间化合物、 Ni ^[15]、 Ta ^[16]、 $\text{Ti-29 Nb-13 Ta-4.6 Zr}$ ^[17]、 V-Ti ^[18] 等合金。

此外也有关科学家认为直接电脱氧的同时存在钙的还原作用,其还原过程是双重作用下的结果。Dring 等^[19]通过分析 TiO_2 的电脱氧过程为

$\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5$ 、 Ti_2O_3 、 $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ ，在此还原过程中的还原电位均比钙的还原电位正 0.5V 以上，但同时 $\text{TiO} \rightarrow \text{Ti}$ 还原电位与钙的还原电位相当，故而在直接电脱氧过程中一定程度上会存在钙的热还原。Schwandt 等^[20] 控制不同的电解电压检测中间产物，发现了 CaTiO_3 的存在，且通过长时间低电压电解得到了金属 Ti，从而更进一步确认了 Ca 析出电位前的 TiO_2 的还原。同时刘美凤^[21-22] 等也做了相似的试验，通过确定不同电压条件下的电解产物分析后发现在 0.5 V ~ 1.5 V 的低于 CaO 的分解电压条件下阴极的还原机理是直接电脱氧，当施加的电压高于 CaO 的分解电压为 2.5 ~ 3.1 V 时阴极还原是直接电脱氧和钙的还原共同作用的。

通过以上分析说明 FFC 法的阴极还原机理是由直接电脱氧和钙的还原共同作用下的，符合金属 / 固体氧化物 / 熔盐三相反应界面动力学模型的还原过程。其中在熔盐中加入少量的 CaO 或金属钙有利于还原的进行，但如果熔盐中存在过量的钙会引起短路和 CO_2 还原等副反应，产生碳化物，影响连续生产和产品质量。

2 阴极的制备

阴极是电脱氧成功的关键，而球磨、压制和烧结的工艺的不同又会影响阴极的粒度组成、孔隙率和导电性。通常为保持一定的孔隙率和机械强度会把球磨粒度控制在微米级，把压制力度控制在 10 ~ 15 MPa 之间。随烧结温度的升高则会使晶粒增大，机械强度提高，孔隙率降低，发生晶型转变，当晶型发生变化就会产生氧空穴，材料导电性就会得以加强。同时也有人研究在阴极中掺杂适量的造孔物质，会提高孔隙率、氧离子的扩散速度及导电性。

龚卫星^[23] 在制备镍钨合金时，称取磨细后的质量比 $\text{Ni}_2\text{O}_3:\text{WO}_3=4:5$ 的粉末，在 15 MPa 压

力下压制成 $h=2 \sim 4 \text{ mm}$ ， $\Phi=10 \text{ mm}$ 、 $m=2.5 \text{ g}$ 的圆状片，在 800 °C 电炉中烧结 2 h，冷却后在用 $\Phi=2 \text{ mm}$ 的铜丝穿过在阴极烧结片中央钻好的圆孔制成了阴极。其烧结过程中发生 $\text{Ni}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiO}$ ， $\text{WO}_3+\text{NiO} \rightarrow \text{WO}_3\text{NiO} \rightarrow \text{NiWO}_4$ 等一系列反应。朱靖^[24] 以 ZrO_2 和 Cr_2O_3 为原料，按 $n(\text{Zr}):n(\text{Cr})=1:2$ 混合，加入 1.5% 的 PVB，在 6 MPa 下压制成型，在 900 °C 烧结 2 h，在 3.1 V 电压下，900 °C 的 CaCl_2 熔盐中电解 15 h， Cr_2O_3 首先还原为单质 Cr，然后 ZrO_2 或 CaZrO_3 在单质 Cr 表面还原，形成放电容量为 268.75 mAh/g 的 ZrCr_2 合金。胡玲^[25] 在制备钛钨合金时，以蒸馏水为粘连剂、15MPa 压力并保压 30 s 和选取 900 °C 时管式电阻炉的中温区烧结，在 900 °C 的 CaCl_2 熔盐体系电解，着重分析了分解电压相差大小对电解的影响，发现 WO_3 优先于 TiO_2 完成还原。郭春芳^[26] 在原料中添加 4% 石墨粉制备了 $\text{ZrO}_2\text{-Ni}_2\text{O}_3$ 烧结片，发现石墨碳粉的加入可以提高烧结片的孔隙率，形成尺寸均匀的颗粒，在电解过程中促进氧空位和电子产生使电脱氧速率提高。李晴宇^[27] 采用熔盐电脱氧法制备锆时，在 ZrO_2 中掺杂了 CaCO_3 ，提高了阴极的电化学反应活性，进而提高了 ZrO_2 电解脱氧的速度。同样杜继红^[28] 在 TiO_2 阴极中掺杂不同百分含量的 CaCO_3 粉末制备金属 Ti，得出了相同的结论。Li W 等^[29] 进一步采用 NH_4HCO_3 造孔剂来提高片体孔隙率。Centeno 等^[30] 采用三种不同造孔剂石墨、聚乙烯和聚苯乙烯，来制备具有不同孔隙结构的 TiO_2 片体。TNohira 等^[31] 通过向 SiO_2 片体中掺杂 Si 提高片体导电性，增加了电解过程中金属 / 固体氧化物 / 熔盐三相反应界面接触面积，提高了反应速度。王中磊^[32] 以掺入 5% 聚乙烯醇为粘结剂于 15 MPa 压力下制成 $\Phi 8 \text{ mm}$ 的圆片状体，在 1200 °C 烧结 8 h 后的 Dy_2O_3 试样为阴极，在 3.1 V 电压下电解 8 h 得到脱氧率达 98.24% 的金属镆。

3 电脱氧法制备金属及合金的研究进展

3.1 金属单质

自从 FFC 剑桥工艺在 *Nature* 上发表以后, 国内外的研究者利用此方法制备金属单质 Cr、Si、Co、Ce 及合金进行了许多的尝试。

在难熔金属方面, 对钛的研究最早也最为成熟。Schwandt 等^[33] 通过研究 TiO_2 电解不同时间产物发现经 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaTiO}_3 \rightarrow \text{CaTi}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ti}$ 过程进行, 经 24 h 后得到节支状金属钛。Vishnu^[34] 在相同的条件下则主要研究了烧结温度和氧化物颗粒尺寸对制备钛的影响。刘政伟^[35] 等在 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 和 CaCl_2 熔盐中得到纯度分别为 95.78% 和 99.18% 的金属铬及铬镍合金, 并创新性的提出用 CaCr_2O_4 为原料电解效率会更高。Gordo 等^[36] 在 CaCl_2 熔盐中确定了电解还原的较佳参数, 电池电压 2.7 ~ 2.8 V, 熔盐温度 850 ~ 950℃, 电解时间 4 ~ 6 h 制备了不同形貌的金属铬。赵炳建等^[37] 将 900℃ 烧结的 Cr_2O_3 试样在 820℃ 的 CaCl_2 熔盐中, 2.8 V 电压下电解 12 h 后得到金属 Cr。Wang 等^[38] 报道了在 $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 熔盐中进行 Fe_2O_3 电脱氧试验, 采用 Fe_2O_3 阴极, NiCuFe 惰性阳极, 在 750℃ 条件下成功实现 Fe_2O_3 阴极电脱氧制得金属 Fe, 阳极放电产生 O_2 。其产品碳含量与所施加电压密切相关, 当施加电势负于 -2.10 V (参比电极 $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$) 或施加电压高于 2.30 V 时, 由于 CO_3^{2-} 在阴极还原为碳, 导致碳含量增加明显, 较佳电解条件下, 碳含量维持在 0.1% 左右。

在稀土金属方面, Wang 等^[39] 首次报道用 FFC 方法直接电化学还原重稀土氧化物 Tb_2O_3 制备得到重稀土金属 Tb, 从而使该方法的应用进一步得到拓宽。Pyonghun^[40] 在 CaCl_2 熔盐中一步电解 Dy_2O_3 得到了金属 Dy, 没有检测到中间产物的生成, 并发现在低电压范围内控制环节是电荷转

移, 高电压时还原过程则由扩散控制。B Claux^[41] 在 $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ 熔盐中以 CeO 为原料用 FFC 法制备了轻稀土 Ce。

在半导体材料方面 Emre^[42] 首次研究了在 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐中温度从 750℃ 升高到 850℃, 粒度从小于 64 μm 降低到小于 38 μm 对多孔 SiO_2 粒料的影响, 在电解 16 h 后实现多孔 SiO_2 粒料的完全还原, 并发现添加 NaCl 降低了还原速率。

在张庆军^[43] 在 850℃ 的 CaCl_2 熔盐中, 以烧结后的 Co_3O_4 片体为阴极, 高密度石墨碳棒为阳极, 经 850℃ 烧结的氧化物试样, 在 3.1 V 工作电压下电解 12 h, 可制备出海绵状纯相的金属 Co。L Rong 等^[44] 在 1023 K 的混合 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔体中研究了固体 GeO_2 的电化学还原, 发现在 2.5 V 的电池电压下实现了 GeO_2 到纯锗的快速电解, 电流效率为约 92%。EY Choi 等^[45] 在熔融的 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 电解质中研究了不同密度 (55%, 60%, 70% 和 80%) 的多孔颗粒 UO_2 电化学还原, 得到了较低密度和较小尺寸的 UO_2 拥有更快的还原速率的结论。

表 1 FFC 法已成功制备的金属
Table 1 Metals successfully prepared by the FFC method

分类	FFC 已成功制备的金属				
轻金属	Mg	Be	Ca	Al	Ba
重金属	Ni	Cu	Fe	Co	
准金属元素	Si*				
难熔金属	Ti*	Cr*	Hf	Zr	Y
	Nb	Ta*	V	Mo	W
稀有分散金属		Ge			
稀土金属	Tb	Ce	Nd	Dy	
放射性金属	U				

* 代表利用 FFC 法已成功制备的千克级元素。

就不同氧化物其电解所需时间亦不同比如 Dy_2O_3 完全电解需要 50 h, TiO_2 需要 24 h 甚至更长时间才可电解完全, Nb_2O_5 需要 12 ~ 20 h 才可电解完全, 而 WO_3 只需 5 h 即可电解完全, 而在高温下 NiO 、 Fe_2O_3 导电性良好, 更容易还原。同时也有研究表明^[46] 混合电解制备合金时, 可以大大缩短电解时间, 提高电解效率。

3.2 合金

3.2.1 钛基合金

刘美凤^[47]在槽电压为2.8 V, 温度为900℃的熔融CaCl₂体系中, 分别以TiO₂和Cr₂O₃的混合物为阴极, 石墨为阳极, 电解6 h, 得到了氧含量为0.20%的TiCr₂的合金。况文浩^[48]利用FFC法在900℃, 2.6~3.2 V槽电压的条件下, 于CaCl₂熔盐中电解还原高钛渣/SiO₂复合阴极, 经8h后成功制备出了疏松多孔、粒径为2~5 μm的Ti₅Si₃合金粉末。

3.2.2 铁基合金

周忠仁^[49]首次采用电沉积钙-钙还原法研究了FeTiO₃的间接电解还原过程和反应机理, FeTiO₃被钙还原为Fe和CaTiO₃, 进而CaTiO₃被钙还原与铁反应生成Fe₂Ti、FeTi合金, 电压高于3 V, 烧结阶段加25%NH₄HCO₃, 在973 K, 电解14 h得到铁钛储氢合金。艾刚华^[50]在槽电压为3.2 V、温度为900℃的CaCl₂熔盐电解质中, 掺杂用于降低中间产物的SiO₂混同钛铁矿精矿制成阴极, 控制摩尔比Ti:Fe:Si=1.2:1:0.2, 石墨为阳极, 电解2 h得到疏松多孔、颗粒尺寸较均匀的FeTi合金粉体。QIU G H等^[51]以Tb₄O₇和Fe₂O₃为原料直接合成了TbFe₂储氢合金。还原的先后顺序依次为Tb₄O₇, Fe₂O₃和Tb₂O₃。当电解电压为2.6~3.1 V时Fe₂O₃→Fe, 而后Tb₂O₃与Fe反应生成TbFe₂。PANIGRAHI M等^[52]以FeTiO₃/TiO₂混合物为原料, 在950℃的CaCl₂熔盐、3 V电压下直接制备出FeTi储氢合金。CC Qi^[53]分别在LiCl-KCl和LiCl-KCl-CaCl₂熔盐中, 在1073 K, 3.2 V电化学条件下从钛铁矿中还原制备了铁钛合金, 并发现CaCl₂促进FeTiO的还原。

3.2.3 金属间化合物

ZHAO B J^[54]在820℃的CaCl₂/NaCl混合熔盐中, 以烧结NiO-CeO₂片为阴极, 高纯石墨棒为阳极, 制备出纯相的CeNi₅, 并获得了较满意的储氢

性能。DAI L^[55]以Co₃O₄和CeO₂的混合物为原料于850℃烧结后在CaCl₂熔盐中、3.1 V电压下电脱氧生成容量达183 mA·h/g, 140次循环后容量保持率为92.8%的CeCo₅储氢合金, 还原过程: 1.Co₃O₄→Co, 2.CeO₂→CeOCl→CeCo₅合金。该课题组^[56]又以MnO₂和ZrO₂混合物为原料在900℃的CaCl₂熔盐中直接合成了纯相具有储氢性能的ZrMn₂合金。还原过程: 1、MnO₂→Mn, 2、ZrO₂→CaZrO₃→ZrMn₂合金。LiuXuYang^[57]通过试验和模拟研究了CaTiO₃在钛铁矿精矿电脱氧制备Fe-Ti合金过程中的形成行为, 并在烧结试样中掺加CaCO₃以提高电流效率。熊礼以^[58]钛铁矿为原料在等摩尔的CaCl₂-NaCl熔盐和纯CaCl₂熔盐中进行电解还原, 发现掺入1%的CaO, 在纯CaCl₂熔盐中, 在3.2 V电解电压下, 经800℃烧结和电解所得电解效率和产品质量最好, 得到TiFe储氢合金。ANIK M等^[59]以La₂O₃和NiO为原料在850℃的CaCl₂熔盐中电脱氧制得放电容量达207 mA·h/g, 合金容量保持率高于90%的La₂Ni₇储氢合金。Glowacki等^[60]以Nb₂O₅-SnO₂为原料利用新型电脱氧的方法制造了低温超导Nb₃Sn材料, 并讨论了从Nb₂O₅-SnO₂混合物的形成Nb₃Sn的过程。魏岳山^[61]以CaCl₂为电解质体系, 利用FFC法制备了钕铝中间合金。薛向欣等^[62]发明专利将氧化物混料、压片、烧结后作为阴极, 高纯石墨棒作为阳极, 在惰性气体保护下, 置入盛有熔融电解质的反应器中进行电解, 电解产物清除表面熔盐, 得到V-4Cr-4Ti合金。张庆军^[63]以La₂O₃、CeO₂、NiO混合物为原料压片, 烧结后作为阴极, 在工作电压为3.1 V、850℃的CaCl₂熔盐中电解12 h, 得到了海绵状La_{0.5}Ce_{0.5}Ni₅三元储氢合金。还原过程: 1、NiO→Ni₂、La₂O₃和CeO₂与CaCl₂反应生成LaOCl、CeOCl在Ni表面形成La_{0.5}Ce_{0.5}Ni₅合金。

3.2.4 金属与非金属化合物

张臻^[64]以高钛渣和石墨粉混合物料为阴极,石墨棒为阳极在 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐中加入 1% CaO 、电解温度为 900°C 、槽电压 3.2 V, 电解时间为 6 h 后得到平均值约为 50 nm 的 TiC/SiC 复合粉体。陈孔豪^[65]在 700°C 的 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐中, 3.2 V 电压下, 以石墨为阳极, 分别以 TiO_2/C 和 CaTiO_3/C 为阴极, 制得了 TiC 合金。

4 FFC 商业化面临的问题

FFC 商业化的发展道路由来已久, 从 1998 年 British Titanium Corporation B Ti 公司的成立开始千克级规模试验到 2003 年澳大利亚的 BHPBpition 公司开发的类似于 FFC 法和 OS 法的 Polar 法生产出公斤级钛, 再到 2006 年 Metalysis 公司结合 FFC 和 Polar 法从开始研发到目前已成功扩大到年产 10 t 取得成功。但现如今 FFC 法的发展还有一些问题需要解决: (1) 用于生产大规模金属的阴极难以制备。(2) 为保障其熔盐, 槽内气氛, 温度的稳定性的电解槽难以设计。(3) 阳极石墨腐蚀严重(4) 电脱氧速率慢, 电流效率低。(5) 快速处理电解槽中阴极产物, 以实现连续化生产。

5 总 结

FFC 电脱氧法具有能耗低、流程短、环境友好的特点, 是一种具有极大潜力的划时代意义的绿色生产金属及合金的新方法。其还原过程是由直接电脱氧和钙的还原共同作用下的结果, 符合金属/固体氧化物/溶盐三相反应界线动力学模型, 在阴极试样中增加孔隙度和导电性有利于电解的进行。现如今利用该方法生产金属钛、铬、硅已经实现工业化生产的规模, 而生产如 Co、Hf、Zr、Dy 等金属已经在实验室取得成功, 虽目前想要实现工业化生产还有许多问题需要解决, 但是随着技术的不断进步, 熔盐电脱氧法在材料制备领域取得成功。

参考文献:

- [1] 张烽, 于忠. 铁合金生产的理论和工艺 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.8
- [2] Zhang F, Yu Z. Theory and Technology of Ferroalloy Production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994. 8.
- [3] 郭胜惠, 彭金辉, 张世敏等熔盐电解法生产海绵钛的回顾和新技术开发 [J]. 轻金属, 2002, 11: 51-51.
- [4] Guo S, Peng J H, Zhang S M. Review of Producing Sponge Titanium with Molten Salt Electrolysis and Development of New Technology. Light Metal. 2002, 11: 51-51.
- [5] Mo W et al. Titanium Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1998: 50.
- [6] 段江涛, 李思鉴. 电解铝相关技术专利竞争态势分析 [J]. 现代情报, 2012, 32(5): 122-126, 139.
- [7] Duan J T, Li S J. Analysis of competitive situation of electrolytic aluminum related technology patents [J]. Modern Intelligence, 2012, 32 (5): 122-126, 139.
- [8] FRAY D J, FARTHING T W, CHEN G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solution electrolysis in a fused salt [P]. UK, 99/01781. 1998-06-05.
- [9] Fray D G, Farthing T W, Chen G Z. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride [J]. Nature, 2000, 407(6802): 361.
- [10] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder. Metallurgical and Materials Transactions B, 2004, 35(2): 223-233.
- [11] Vishnu D S M, Sanil N, Murugesan N, Shakila L, Ramesh C, Mohandas K, Nagarajan K. Determination of the extent of reduction of dense UO_2 cathodes from direct electrochemical reduction studies in molten chloride medium. Journal of Nuclear Materials, 2012, 427(1): 200-208.
- [12] Qiu G, Ma M, Wang D, Jin X, Hu X, Chen G Z. Metallic cavity electrodes for investigation of powders electrochemical reduction of NiO and Cr_2O_3 powders in molten CaCl_2 . Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): E328-E336.
- [13] Wang D, Qiu G, Jin X, Hu X, Chen G Z. Electrochemical metallization of solid terbium oxide. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(15): 2384-2388.
- [14] Chen G Z, Fray D J. Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(11): E455-E467.
- [15] Suzuki R O. Calciothermic reduction of TiO_2 and in situ electrolysis of CaO in the molten CaCl_2 . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66(2): 461-465.
- [16] Enmei R, Kikuchi T, Suzuki R O. Production of Nb-Ti-Ni

- alloy in molten CaCl_2 . *Electrochimica Acta*, 2013, 100: 257-260.
- [14] Suzuki R O, Kitagawa H. Direct synthesis of TiCr_2 powder by calciothermic co-reduction of their oxides in molten CaCl_2 . *Electrochemistry*, 2005, 73(8): 724-729.
- [15] Descallar-Arriessgado R F, Kobayashi N, Kikuchi T, Suzuki R O. Calciothermic reduction of NiO by molten salt electrolysis of CaO in CaCl_2 melt. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8422-8429.
- [16] M Baba, Y Ono, RO Suzuki. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl_2 . *J Phy, Chem. Solids*, 2005, 66: 466-470.
- [17] Osaki S, Sakai H, Suzuki R O. Direct production of $\text{Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr}$ biomedical alloy from oxide mixture in molten CaCl_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 157(8): E117-E121.
- [18] Suzuki R O, Tatemoto K, Kitagawa H. Direct synthesis of the hydrogen storage V-Ti alloy powder from the oxides by calcium co-reduction. *Journal of alloys and compound*. 2004, 385(1): 173-180.
- [19] Dring K, Dashwood R, Inman D. Voltammetry of titanium dioxide in molten calcium chloride at 900 degrees C. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3): E104-E113.
- [20] C. Schwandt, D.J. Fray, Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride. *Electrochim. Acta*, 2005, 51: 66.
- [21] 刘美凤. 二氧化钛直接电解提取钛的工艺及机理研究 [D]. 中国科学院过程工程研究所, 2005.
- Liu M. Study on Technology and Mechanism of Direct Electrolytic Extraction of Titanium from Titanium Dioxide [D]. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2005.
- [22] 刘美凤, 郭占成, 卢维昌. TiO_2 直接电解还原过程的研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004(10): 1752-1758.
- Liu M, Guo Z, Lu W C. Study on direct electrolytic reduction process of TiO_2 [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004 (10): 1752-1758.
- [23] 龚卫星, 郭峰. 工艺条件对熔盐电脱氧法制备 W-Ni 合金的影响 [J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(8): 32-34.
- Gong W X, Guo F. Effect of process conditions on preparation of W-Ni alloy by molten salt electrodeoxidation [J]. *Comprehensive Utilization of Resources in China*, 2017, 35 (8): 32-34.
- [24] 朱靖, 曹吉林, 王明涌, 等. 熔盐电脱氧法制备 ZrCr_2 储氢合金的研究 [J]. 人工晶体学报, 2016, 45(3): 834-839.
- Zhu J, Cao J L, Wang M Y, et al, Dai L. Study on preparation of ZrCr_2 hydrogen storage alloy by molten salt electrodeoxidation method [J]. *Acta Artificial Crystal Sinica*, 2016, 45 (3): 834-839.
- [25] 胡玲. 熔盐电脱氧法制备钛钨合金时物质间的相互影响 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- Hu L. Interaction between substances in preparation of titanium-tungsten alloy by molten salt electrodeoxidation [D]. Chongqing University, 2016.
- [26] 郭春芳, 董云会. 添加石墨粉对直接电脱氧法制备 ZrNi 合金的影响 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(5): 33-36.
- Guo C F, Dong Y H. Effect of adding graphite powder on preparation of ZrNi alloy by direct electrodeoxidation [J]. *Rare Metals and Cemented Carbide*, 2012, 40 (5): 33-36.
- [27] 李晴宇, 杜继红, 奚正平, 等. 掺杂 CaCO_3 对熔盐电脱氧制备金属钽的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(S4): 537-541.
- Li Q Y, Du J H, Xi Z P, et al. Effect of CaCO_3 doping on the preparation of zirconium metal by electrodeoxidation from molten salt [J]. *Rare Metals Materials and Engineering*, 2008, 37 (S4): 537-541.
- [28] 杜继红, 奚正平, 李晴宇, 等. 掺杂的 TiO_2 阴极对熔盐电解的影响 [J]. 稀有金属, 2007(3): 336-340.
- Du JH, Xi ZP, Li QingY, Li ZX, Tang Y. Effect of doped TiO_2 cathode on molten salt electrolysis [J]. *Rare Metals*, 2007 (3): 336-340.
- [29] Li W, Jin X, Huang F, Chen G Z. Metal-to-Oxide Molar Volume Ratio: The Overlooked Barrier to Solid-State Electroreduction and a "Green" Bypass through Recyclable NH_4HCO_3 . *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3203-3206.
- [30] Centeno-Sanchez R L, Fray D J, Chen G Z. Study on the reduction of highly porous TiO_2 precursors and thin TiO_2 layers by the FFC-Cambridge process. *Journal of materials science*, 2007, 42(17): 7494-750.
- [31] Yasuda K, Nohira T, Amezawa K, Ogata YH, Ito Y. Mechanism of direct electrolytic reduction of solid SiO_2 to Si in molten CaCl_2 . *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(4): D69-D74.
- [32] 王中磊, 唐惠庆, 郭占成, 等. 直接电解法制取金属铈的阴极制备工艺研究 [J]. 稀有金属, 2010, 34(5): 755-763.
- Wang Z L, Tang H Q, Guo Z C, et al. Study on the preparation technology of cathode for direct electrolysis of dysprosium [J]. *Rare Metals*, 2010, 34 (5): 755-763.
- [33] Alexander D, Schwandt C, Fray D. The electro-deoxidation of dense titanium dioxide precursors in Molten calcium chloride giving a new reaction pathway. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(9): 3286-3295.
- [34] Vishnu D S M, Sanil N, Shakila L, et al. Electrochemical reduction of TiO_2 powders in molten calcium chloride [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 159: 124-130.
- [35] 刘政伟. 熔盐电脱氧法制备金属铬及镍铬合金 [D]. 中

国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2017.

Liu Z W. Preparation of Metal Chromium and Nickel-Chromium Alloy by Molten Salt Electrodeoxidation [D]. University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2017.

[36] Elena Gordo, George Z. Chen, Derek J. Fray. Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 49(13).

[37] 赵炳建, 王岭, 戴磊, 等. 熔盐电脱氧法制备金属 Cr 粉的研究 [J]. *粉末冶金工业*, 2008(2): 23-27.

Zhao B J, Wang L, Dai L, et al. Study on preparation of metal Cr powder by molten salt electrodeoxidation [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2008 (2): 23-27.

[38] Tang D, Yin H, Xiao W, Zhu H, Mao X, Wang D. Reduction mechanism and carbon content investigation for electrolytic production of iron from solid Fe_2O_3 in molten K_2CO_3 - Na_2CO_3 using an inert anode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013, 689: 109-116.

[39] Dihua Wang Dr, Guohong Qiu, Xianbo Jin Dr, Xiaohong Hu Dr, George Z. Chen Prof. Dr. Electrochemical Metallization of Solid Terbium Oxide[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(15).

[40] Pyonghun Kim, Hongwei Xie, Yuchun Zhai, et al. Direct electrochemical reduction of Dy_2O_3 in CaCl_2 melt[J]. *Appl Electrochem*, 2012, 42: 257-262.

[41] Clauss B, Serp J, Fouletier J. Electrochemical reduction of cerium oxide into metal[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(7): 2771-2780.

[42] Emre Ergül, Shak Karakaya, Metehan Erdo an. Electrochemical decomposition of SiO_2 pellets to form silicon in molten salts[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 509(3).

[43] 张庆军, 屈梅玲, 王岭, 等. 熔盐电解法制备金属钴的研究 [J]. *功能材料*, 2009, 40(5): 830-832.

Zhang Q J, Qu M L, Wang L, et al. Study on preparation of metal cobalt by molten salt electrolysis [J]. *Functional Materials*, 2009, 40 (5): 830-832.

[44] Rong L, He R, Wang Z, et al. Investigation of electrochemical reduction of GeO_2 to Ge in molten CaCl_2 - NaCl [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 147: 352-359.

[45] Choi E Y, Kim J K, Im H S, et al. Effect of the UO_2 form on the electrochemical reduction rate in a LiCl - Li_2O molten salt[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 437(1-3): 178-187.

[46] 李泽全, 胡玲, 卢姣, 等. 熔盐电脱氧法制备合金时物质间相互影响的研究进展 [J]. *稀有金属*, 2016, 40(11): 1169-1176.

Li Z Q, Hu L, Lu J, Liu N, Han M. Research progress on interaction between substances in alloy preparation by molten

salt electrodeoxidation [J]. *Rare Metals*, 2016, 40 (11): 1169-1176.

[47] 刘美凤, 卢世刚, 阚素荣. 熔盐电解直接制备钛铬合金的研究 [J]. *稀有金属*, 2008(4): 526-530.

Liu MF, Lu S G, Kan S R. Study on direct preparation of Ti-Cr alloy by molten salt electrolysis [J]. *Rare Metals*, 2008 (4): 526-530.

[48] 况文浩, 华一新, 徐存英, 等. CaCl_2 熔盐中电解高钛渣/ SiO_2 复合阴极制备 Ti_5Si_3 的研究 [J]. *有色金属, 冶炼部分*, 2017(7): 52-57.

Kuang W H, Hua Y X, Xu C Y, et al. Study on the preparation of Ti_5Si_3 by electrolytic high titanium slag/ SiO_2 composite cathode in CaCl_2 molten salt [J]. *Nonferrous Metals (Smelting Part)*, 2017 (7): 52-57.

[49] 周忠仁. 熔盐电解还原钛铁矿制备钛铁合金粉末的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.

Zhou ZR. Study on Preparation of Ferrotitanium Alloy Powder by Molten Salt Electrolytic Reduction of Ilmenite [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2016.

[50] 艾刚华, 华一新, 徐存英, 等. SiO_2 对 CaCl_2 熔盐电解还原钛铁矿精矿制备 FeTi 合金的影响 [J]. *过程工程学报*, 2018, 18(03): 537-543.

Ai G H, Hua Y X, Xu C Y, et al. Effect of SiO_2 on preparation of FeTi alloy by electrolytic reduction of ilmenite concentrate with CaCl_2 molten salt [J]. *Proceedings of the Chinese Journal of Process Engineering*, 2018, 18 (3): 537-543.

[51] Guohong Qiu, Dihua Wang, Meng Ma, Xianbo Jin, George Z. Chen. Electrolytic synthesis of TbFe_2 from Tb_4O_7 and Fe_2O_3 powders in molten CaCl_2 [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 589(1).

[52] Panigrahi M, Shibata E, Iizuka A, et al. Production of Fe-Ti alloy from mixed ilmenite and titanium dioxide by direct electrochemical reduction in molten calcium chloride[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 93: 143-151.

[53] Qi C C, Hua Y X, Chen K H, et al. Preparation of Ferrotitanium Alloy from Ilmenite by Electrochemical Reduction in Chloride Molten Salts[J]. *JOM*, 2016, 68(2): 668-674. FeTi

[54] Zhao B J, Wang L, Dai L, et al. Direct electrolytic preparation of cerium/nickel hydrogen storage alloy powder in molten salt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468(1/2): 379-385.

[55] Dai L, Wang S, Li Y H, et al. Direct electrochemical preparation of CeCo_5 alloy from mixed oxides[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(8): 2007-2013.

[56] Dail, Wang S, Wang L, et al. Preparation of ZrMn_2 hydrogen storage alloy by electro-deoxidation in molten calcium

chloride[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2883-2889.

[57] Liu X Y, Hu M L, Bai C G, et al. Formation behavior of CaTiO_3 , during electrochemical deoxidation of ilmenite concentrate to prepare Fe-Ti alloy[J]. Rare Metals, 2016, 35(3): 275-281.

[58] 熊礼. $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 和 CaCl_2 体系电解还原钛铁矿制备钛铁的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.

Xiong L. Study on preparation of ferrotitanium by electrolytic reduction of ilmenite with $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ and CaCl_2 systems [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

[59] Anik M, Aybar A B, Kucukdeveci N, et al. Synthesis of La_2Ni_7 hydrogen storage alloy by the electro-deoxidation technique[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(5): 2248-2254.

[60] Glowacki B A, Fray D J, Yan X Y, et al. Superconducting Nb_3Sn intermetallics made by electrochemical reduction of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ oxides. Physica C, 2003, 387: 242-246

[61] 魏岳山. FFC 法制备钕铝合金的研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2016.

Wei Y S. Study on Preparation of Yttrium Aluminum Alloy by FFC Method [D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metals Research Institute, 2016.

[62] 薛向欣, 曹晓舟, 杨合, 等. 一种熔盐电脱氧法制备 V-4Cr-4Ti 合金的方法 [P]. 中国: CN105463515A, 2016-04-06

Xue X X, Cao X Z, Yang H, Jiang T DUAN PN. A Method for Preparing V-4Cr-4Ti Alloy by Molten Salt Electrodeoxidation [P]. Chinese: CN105463515A, 2016-04-06

[63] 张庆军, 田颖, 王岭, 等. 熔盐电脱氧法制备 $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ 的研究 [J]. 功能材料. 2010, 41(7): 1257-1260.

Zhang Q J, Tian Y, Wang L, et al. Cui CX. Study on the preparation of $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ by molten salt electrodeoxidation [J]. Functional Materials. 2010, 41 (7): 1257-1260.

[64] 张臻, 华一新, 徐存英, 等. $\text{CaO-CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐电解高钛渣 /C 制备 TiC/SiC 纳米复合粉体 [J]. 稀有金属, 2018, 42(4): 408-414.

Zhang Z, Hua Y X, Xu C Y, et al. Preparation of TiC/SiC nanocomposite powder by $\text{CaO-CaCl}_2\text{-NaCl}$ molten salt electrolysis of high titanium slag/C [J]. Rare Metals, 2018, 42 (4): 408-414.

[65] 陈孔豪. NaCl-CaCl_2 熔盐电解含钛物料制备 TiC 的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.

CHEN K. Study on Preparation of TiC from Titanium-containing Materials by NaCl-CaCl_2 Molten Salt Electrolysis [D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2015.

Research Progress on FFC Molten Salt Electro-deoxidation

Jia Lei, Yan HongYan, Li Hui, Liu Chang, Zhang Shuai

(Key Laboratory of Ministry of Education for Modern Metallurgy Technology, School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The molten salt electric deoxidation method has a low energy consumption, short process and environmental friendliness, and is a new method for epoch-making green production of metals and alloys. The cathodic reduction mechanism is a combination of direct electro-deoxidation and reduction of calcium, which is in line with the reduction process of the metal/solid oxide/dissolved salt three-phase reaction boundary kinetic model. Adding a small amount of CaO or metal calcium will facilitate the reduction. Cathode is the key to the success of electro-deoxidation. Generally, the ball-grinding particle size is controlled to the micron level to ensure a certain porosity and mechanical strength. The pressing force is controlled between 10Mpa and 15Mpa, the sintering temperature is raised, and the cathode is doped in an appropriate amount. Porous material, which increases porosity, diffusion rate of oxygen ions, and conductivity. Researchers at home and abroad have used this method to prepare metal elemental Cr, Si, Co, Ce and alloys and have made many attempts and successes. The annual output of tons of titanium has been successful. How to improve current efficiency is still a hot topic in the future.

Keywords: FFC electrodeoxygenation; Reduction mechanism; Cathode preparation; Alloy