

电解 TiO₂ 中间相的形成与溢出气体间的关系

胡蒙均, 马通祥, 高雷章, 屈正峰, 温良英, 胡丽文, 邱贵宝, 扈玫珑

(重庆大学, 重庆 400044)

摘要: 熔盐电解 TiO₂ 制备金属钛的过程中, 钙钛矿是不可避免的中间相。借助间断性实验研究了熔盐电解 TiO₂ 制备金属钛过程中, 钙钛矿的形成与 TiO₂ 脱氧及阳极产生气体间的关系。结果表明, CaCl₂ 熔盐中电解 TiO₂ 制备金属钛的过程, 按其脱氧进程可分为 3 个主要阶段。第 1 阶段为 TiO₂ 脱氧生成钛的低价氧化物, 同时 O²⁻、熔盐 Ca²⁺ 和未脱氧的 TiO₂ 形成 CaTiO₃。第 2 阶段为 CaTiO₃ 脱氧、脱钙及钛低价氧化物继续脱氧为 Ti₂O。第 3 阶段为 Ti₂O 进一步脱氧为 Ti (2% O)。TiO₂ 脱氧量、熔盐消耗量及形成 CaTiO₃ 量之间的摩尔比为 1:1:1, 且钙钛矿形成阶段阳极只有 Cl₂ 放出, 钙钛矿形成结束后阳极放出 CO₂、CO 气体, 无 Cl₂ 放出。若以电解 TiO₂ 到含 2% 氧的 Ti[O] 所消耗的时间记为 100% 的话, 那么钙钛矿脱氧、脱钙过程约占总时间的 38.9%, 而钙钛矿形成的时间只占 5.6%, 其余时间为钛低价氧化物的脱氧过程。因此钙钛矿的形成是该工艺电流效率低的主要原因之一, 钛低价氧化物深脱氧速率低是该工艺的主要限制性环节。

关键词: 熔盐电解; 钙钛矿; 阳极气体

中图分类号: TF823

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1847-05

2000 年, 英国剑桥大学的三名学者 Fray, Farthing, Chen 在 Nature 上发表了使用固体 TiO₂ 为阴极直接在 CaCl₂ 熔盐中电解制备金属钛的方法——FFC 剑桥法。FFC 熔盐电解工艺提出初期引起了各国研究者的广泛关注, 并开展了大量的研究工作^[1-10]。但经过近 20 年的探索, 该工艺仍未突破电流效率低的瓶颈。钛吸附氧能力强使得钛氧化物脱氧速率低、形成中间钙钛矿相是影响该工艺脱氧速率的主要因素。关于钙钛矿的形成及脱氧有大量的文献报道^[2,4,11], 最终一致认为钙钛矿相是熔盐电解 TiO₂ 过程中不可避免的中间相, 它是由 CaO 等与 TiO₂ 化学反应形成。2002 年, 日本学者 Ono 和 Suzuki 提出利用熔盐中的金属 Ca 还原 TiO₂ 来制备金属钛的 OS 法, 在其工艺过程中也报道了存在 CaTiO₃^[12], 但对 CaTiO₃ 的形成仍有一定的争议。Schwandt 等人^[13]认为 CaTiO₃ 是由 Ca²⁺、e⁻ 和钛的氧化物包括低价氧化物形成的, 而 Bhagat 等人^[14]认为 CaTiO₃ 只是 TiO₂ 与 CaO 反应而形成的。关于熔盐电解机理方面的研究, 目前, 基本观点是电解脱氧和钙热还原脱氧并存, 但很难确定哪个过程占主导。但就钙钛矿相对电解脱氧效率的影响究竟有多大、阳极气体的成分与阴极脱氧过程的关系等一直没有深入、定量的研究。本实验借助间断性实验对熔盐电解 TiO₂ 制备金属钛过程中钙钛矿的形成、脱钙、脱氧及

其与阳极气体间的关系进行了系统的研究。基于实验研究结果, 对不同脱氧阶段的效率进行定量计算, 并分析了不同阶段脱氧限制性环节及其主要影响因素。

1 实验

将一定量的 TiO₂ 粉与少量的添加剂混合后压制成薄片状, 为了保证强度, 压制样品在 900 °C 的温度下烧结 2 h。室温时将烧结后的样品用金属丝缠绕绑在金属棒上作为电解过程中的阴极, 直径为 6 mm 的石墨棒为阳极。室温时将盛有 CaCl₂ 熔盐的刚玉坩埚放入电解炉中, 然后将炉内空气排除干净, 在氩气保护气氛下升温至电解温度。2.8 V 电压下预电解 2 h 后将电压升至 3.1 V 进行电解 TiO₂ 实验。根据实验方案, 在不同的时间段终止实验, 将阴极样品提离熔盐表面后在炉内氩气保护下降至室温, 之后取出进行洗涤、干燥和分析。将阳极气体出气管导入盛有淀粉碘化钾溶液的 1 号集气瓶中, 并把 1 号瓶的出气管导入盛有 NaOH 溶液的 2 号集气瓶, 最后将 2 号集气瓶出来的气体在管路末端进行点燃处理。

用 XRD 分析电解后样品的主要物相, 用 SEM 分析样品分层及疏松情况, 用 EDS 确定不同区域的元素组成, 采用氮氧分析仪分析氧含量。

收稿日期: 2018-06-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51674054)

作者简介: 胡蒙均, 男, 1977 年生, 博士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044, 电话: 023-65112631, E-mail: humengjun@cqu.edu.cn

2 结果与分析

2.1 过程中阴极的物相变化

图 1 是不同时间间断性实验后得到的物相。短时间 5、10、30 min 电解后样品中未发现明显的 TiO₂ 相，主要物相为钛的低价氧化物和 CaTiO₃，可见在 TiO₂ 熔盐电解的短时间内，发生了快速的脱氧反应并形成钙钛矿相。随着脱氧的进一步进行，钙钛矿量逐渐增加。从图中可以看出，电解 8 h 后样品中无钙钛矿相，说明电解 8 h 后，形成的钙钛矿相也被电解，此后为钛氧化物进一步脱氧至钛氧固溶体的过程。5、10 和 30 min 电解、洗涤干燥后的样品中发现有 CaCO₃ 出现，这是由于 Ca²⁺与 O²⁻形成的 CaO 未来得及反应形成钙钛矿或未溶解进入熔盐，而在洗涤处理过程中与空气中 CO₂ 反应形成 CaCO₃。

图 2 为不同时间间断性实验后的样品的形貌。从 SEM 结果来看，电解过程中样品形貌发生了明显的变化。结合 XRD 结果可推断，在前期钙钛矿形成过程中出现了明显的晶体，为形成的钙钛矿相。随着电解的进行，钙钛矿相逐渐消失，钛低价氧化物逐渐增加。并随着脱氧程度增加，金属钛会逐渐聚集以致最后形成有孔隙的块状金属。图 3 是电解 18 h 后样品的全貌。可见，由于脱氧和金属间聚集，最终的样品中出现多条裂缝。

综上所述可见，熔盐电解 TiO₂ 制备金属钛过程中，CaTiO₃ 是不可避免的中间物相，在电解的短时间内形成。随着电解时间的延长，CaTiO₃ 逐渐被电解为钛的低价氧化物，进一步脱氧后得到钛。由于在电解初期的短时间内阴极样品中就无 TiO₂，因此，可推断电解过程首先是部分 TiO₂ 获得外界电子脱氧，氧离子与附近熔盐钙离子形成 CaO，CaO 与未脱氧的 TiO₂ 形成 CaTiO₃，因此在钙钛矿形成过程中同时存在钛的低价氧化物脱氧的过程。随着电解时间的进一步延长，大约在电解 8 h 后，阴极继续脱氧为 Ti₂O，氧质量分数约 14.3%，再进一步脱氧时间明显增加，即脱氧难度增大。阳极气体成分与阴极发生的主要反应密切相关。在电解初期钙钛矿相形成过程中，阴极脱除的 O²⁻ 未能离开阴极区，而是消耗熔盐中的 Ca²⁺ 最终形成 CaTiO₃。这期间熔盐中 Cl⁻ 在阳极聚集，以氯气的形式被迫离开体系。当阴极不再消耗 Ca²⁺ 后，阳极区不再聚集 Cl⁻，之后阴极脱除的 O²⁻ 在阳极以 CO 或 CO₂ 放出。因此，阳极气体成分与钙钛矿的形成密切相关。

2.2 电解过程阳极气体

图 4 是集气瓶中淀粉碘化钾溶液颜色随电解时间变化的结果。电流-时间曲线有明显的拐点 (A 点)，拐点之前电流随时间延长降低很明显，而拐点之后电流随时间的变化趋于平缓。多次重复性实验结果表明，淀粉碘化钾溶液在电解初期变蓝，与电流-时间曲线的

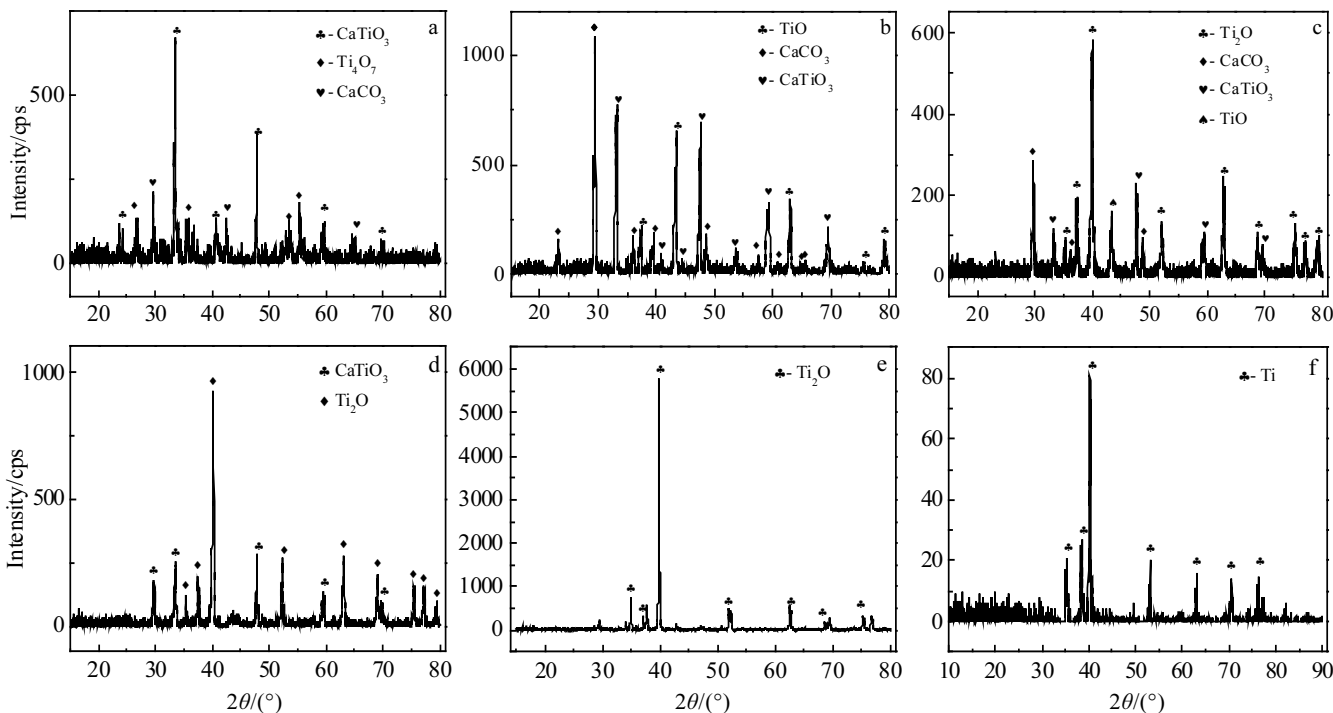


图 1 电解不同时间后阴极主要物相

Fig.1 XRD patterns of the samples electrolyzed for different time: (a) 5 min, (b)10 min, (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 8 h, and (f) 18 h

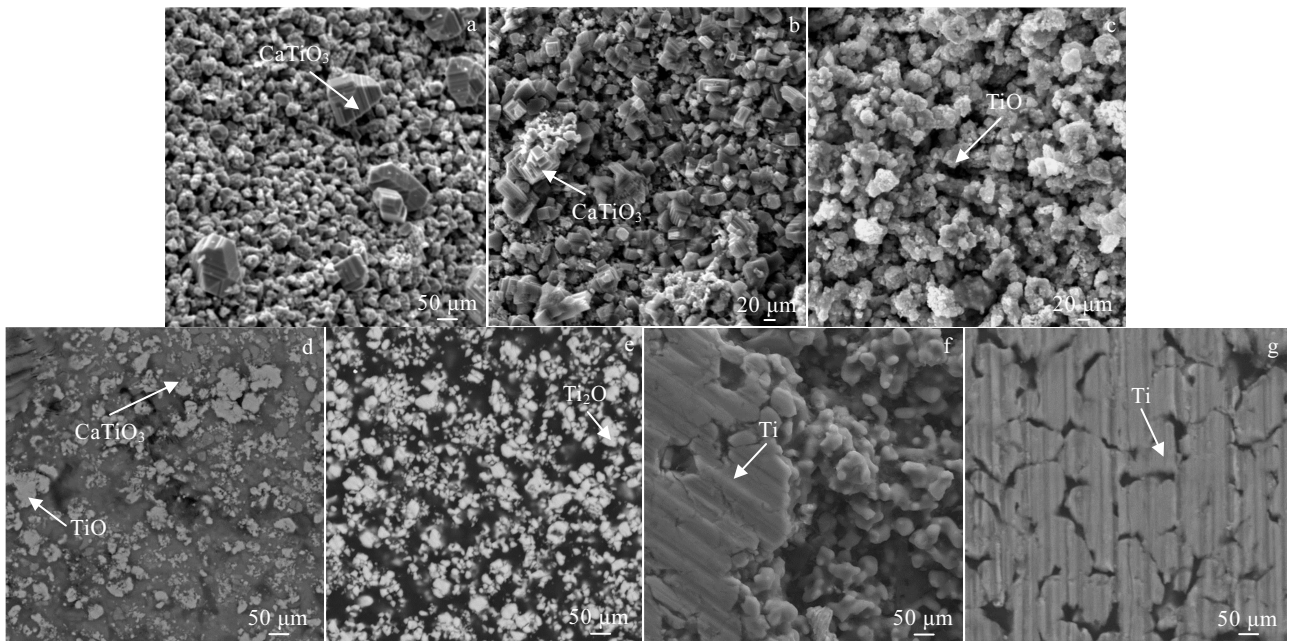


图 2 不同时间间断性实验后样品形貌

Fig.2 Sample morphologies after discontinuous experiment for different time: (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 80 min, (d) 6 h, (e) 8 h, (f) 14 h, and (g) 18 h

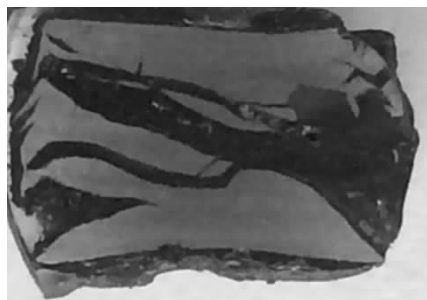


图 3 电解 18 h 后样品断面照片

Fig.3 Sample section photo after electrolysis of 18 h

拐点具有很好的对应关系。主要原因是阴极消耗 Ca²⁺ 而迫使与之平衡的 Cl⁻ 在阳极由于过电位的原因以氯气放出。拐点之后淀粉碘化钾溶液不再变色。可认为，在电流-时间曲线的拐点之前阴极的 CaTiO₃ 形成过程完成，不再消耗 Ca²⁺，阳极不再有 Cl₂ 放出。拐点后 CaTiO₃ 开始电解脱氧。对不同电解时间间断实验后的阳极进行分析，发现在 6 h 之前阳极表面无明显的消耗，而 10~12 h 是阳极消耗最明显的时间段，因此推断此阶段为脱氧速度较快时间段，且阳极放出大量 CO/CO₂ 气体。因此，以 TiO₂ 为原料直接电解制备金属钛，熔盐消耗和阳极 Cl₂ 放出是不可避免的。基于阳极气体成分及阴极主要物相变化，将时间-电流曲线

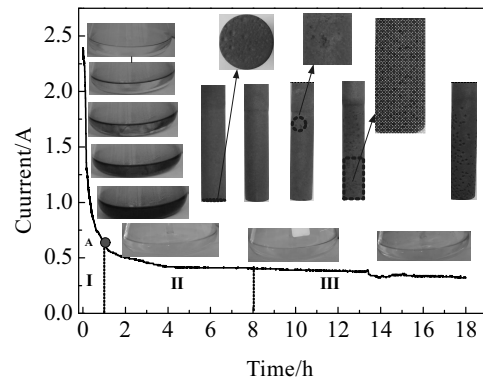


图 4 电解过程电流随电解时间变化曲线及阳极气体变化和石墨阳极的消耗

Fig.4 Change of electric current with time of electrolysis and the change of anode gas and the consumption of graphite anode

分为 3 个阶段。阶段 I 为 TiO₂ 脱氧和 CaTiO₃ 形成阶段；阶段 II 为 CaTiO₃ 和钛低价氧化物脱氧阶段；阶段 III 为 Ti₂O 脱氧成 Ti 的阶段。电流-时间曲线在第 1 阶段短时间内电流迅速降低的主要原因可能是阴极 CaTiO₃ 形成过程速率快，熔盐中阴/阳离子的移动在短时间内经历了快速向两极移动到减缓的过程。第 2 阶段和第 3 阶段缓慢脱氧，因此电流变化趋于平缓。

图 5 是不同脱氧阶段所用时间占总电解时间的分数。可见，电解初期，TiO₂ 脱氧和 CaTiO₃ 形成速度快，

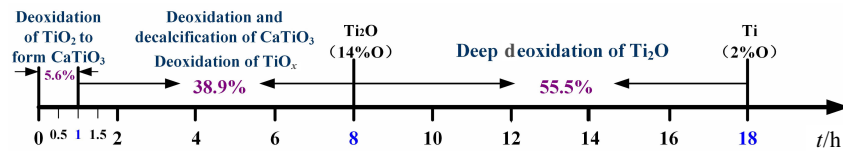


图 5 不同阶段的电解时间所占总时间的分数

Fig.5 Ratio of the electrolysis time to total time at different stages

约占总电解时间的 5.6%。第 2 阶段对形成后的 CaTiO_3 进行进一步的脱氧、脱钙，最终形成钛的低价氧化物，该过程消耗的时间相对要长得多，约占总时间的 38.9%，也就是说 CaTiO_3 形成到脱氧、脱钙再生成钛的低价氧化物的过程消耗了电解总时间的 40% 以上。可见， CaTiO_3 的产生会严重降低电解效率。另外， Ti_2O 脱氧时间约占总时间的 55.5%，可见钛低价氧化物的深脱氧速率非常慢。主要原因是由于钛与氧的结合力强，随着脱氧的进行，体系氧势逐渐降低，脱氧热力学条件难度增加，从而脱氧越难。

2.3 不同阶段的物相及气体变化趋势

基于以上研究，可推断出不同阶段的阴极主要产物及其变化趋势和阳极气体的成分及变化趋势，得到如图 6 所示的趋势图。可见， TiO_2 在第 1 阶段脱氧并形成 CaTiO_3 ，对应的在阳极只有 Cl_2 放出，并呈先增

加后减小的趋势； CaTiO_3 在第 1 阶段末增加到最大值，在第 2 阶段又逐渐脱氧、脱钙生成钛的低价氧化物，第 2 阶段结束后不再有 CaTiO_3 存在，阳极开始有 CO/CO_2 气体放出，生成速率缓慢增加。在第 3 阶段有一段 CO/CO_2 急剧增加最后又快速降低的过程；钛的低价氧化物 (TiO_x ($0 < x < 2$)) 在第 1 和第 2 阶段呈逐渐增加的趋势，到第 2 阶段末达到最高点，第 3 阶段由于开始脱氧而导致其含量逐渐降低。

3 结 论

1) CaCl_2 熔盐电解 TiO_2 制备金属钛的过程可分为 3 个阶段： $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{TiO}_x$ ； $\text{CaTiO}_3 + \text{TiO}_x \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}$ ； $\text{Ti}_2\text{O} \rightarrow \text{Ti}$ 。3 个阶段所占总电解时间分别为 5.6%，38.9%，55.5%。

2) CaCl_2 熔盐电解 TiO_2 制备金属钛的过程中 CaTiO_3 形成速率快，但进一步脱氧、脱钙过程速率较慢， CaTiO_3 在阴极形成到消失大概占用总电解时间的 40% 以上，虽然这个过程中存在钛氧化物的脱氧反应，但钙钛矿的形成及脱氧、脱钙是阴极的主要行为。

3) 在电解电压低于 CaCl_2 分解电压的条件下，阳极有 Cl_2 溢出是因为阴极消耗了熔盐中的 Ca^{2+} ，导致 Cl^- 在阳极聚集而产生超电位，可见阴极 CaTiO_3 形成过程与阳极 Cl_2 溢出过程相对应，阴极 CaTiO_3 形成结束后阳极不再溢出 Cl_2 。

4) 熔盐电解 TiO_2 制备金属钛过程中，钙钛矿相的形成是影响电流效率的主要因素之一。此外，电解过程从 TiO_2 到 Ti_2O 的脱氧速率快，但 Ti_2O 进一步深脱氧到 Ti 的脱氧速率非常慢，这也是工艺电流效率低的另一个关键因素。

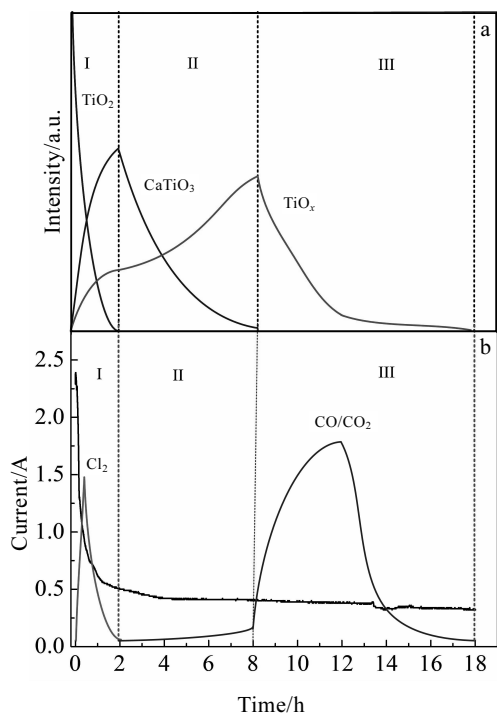


图 6 电解不同阶段阴极物相和阳极气体变化趋势图

Fig.6 Phases formed in the cathode (a) and changes of gases released from the anode (b) at different deoxygenation stages

参考文献 References

[1] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. *Nature*[J], 2000, 407(6802): 361
 [2] Mohandas K S, Fray D J. *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2009, 40(5): 685
 [3] Jiao S, Fray D J. *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2010, 41(1): 74

- [4] Jiang K, Hu X, Ma M *et al.* *Angewandte Chemie*[J], 2006, 45(3): 428
- [5] 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], 2008, 37(12): 2240
- [6] Zou Xingli(邹星礼), Lu Xionggang(鲁雄钢), Li Chonghe(李重和) *et al.* *Electrochimica Acta*(电化学学报)[J], 2010, 55(18): 5173
- [7] Prabhat K T, Gauthier M, Fray D J. *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2007, 38(6): 893
- [8] Wang S L, Li Y. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2004, 571(1): 37
- [9] Wang Shulan, Haarberg G M, Kvalheim E. *Journal of Iron and Steel Research*[J], 2008, 15(6): 48
- [10] Dring K, Dashwood R, Inman D. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152(3): 104
- [11] Chen G Z, Fray D J. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 2002, 149(11): 455
- [12] Kobayashi K, Oka Y, Suzuki R O. *Materials Transactions*[J], 2009, 50(12): 2704
- [13] Schwandt C, Fray D J. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 51(1): 66
- [14] Bhagat R, Dye D, Raghunathan S L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(15): 5057

Relationship Between Interphases Formed and Gases Released During Electrolysis of TiO₂

Hu Mengjun, Ma Tongxiang, Gao Leizhang, Qu Zhengfeng, Wen Liangying, Hu Liwen, Qiu Guibao, Hu Meilong
(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: CaTiO₃ is an evitable interphase produced during electrolysis of TiO₂ in molten CaCl₂. Here, the relationship between formation of CaTiO₃ and deoxygenation of TiO₂ and emission of gas on the anode was studied by intermittent experiments. The results show that the process of deoxygenation from TiO₂ to Ti can be divided into three stages. The first stage is deoxygenation of TiO₂ and formation of CaTiO₃. The second stage is deoxygenation and decalcification of CaTiO₃ to Ti₂O including deoxygenation of titanium suboxides. The final stage is deoxygenation from Ti₂O to Ti (2% O). The mole ratio of O²⁻ and Ca²⁺ and CaTiO₃ is 1:1:1. It is only Cl₂ that releases from the anode when CaTiO₃ is formed in the cathode. If the whole electrolysis time from TiO₂ to Ti (2% O) is thought 100%, the cost time of stage I, stage II and stage III is 5.6%, 38.9%, 55.5%, respectively. Formation of CaTiO₃ and deoxygenation of Ti₂O to Ti are both main factors of the low current efficiency.

Key words: molten-salt electrolysis; perovskite; anodic gas

Corresponding author: Hu Meilong, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China, Tel: 0086-23-65112631, E-mail: hml@cqu.edu.cn