

УДК 544.62-65; 544.6.018; 544.034
DOI 10.17073/0021-3438-2015-2-14-19

О МЕХАНИЗМЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

© 2015 г. **Н.И. Шуров, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков,
В.А. Ковров, А.В. Суздальцев**

Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 13.09.13 г., доработана 18.03.14 г., подписана в печать 28.04.14 г.

Изложены альтернативные представления о механизме восстановления кристаллических оксидов металлов при электролизе расплавов CaCl_2 , активно обсуждаемом в мировой научной литературе последние 15 лет. На основании известных экспериментальных данных о природе раствора $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ и его восстановительных свойствах показано, что восстановление оксидов металлов может происходить без прямого контакта с катодом в объеме гомогенного солевого расплава $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ вблизи катода, т.е. в католите. Восстановителем в этом случае является растворенный в расплаве кальций в форме катионов Ca^+ . При этом многократно увеличивается площадь реакционной поверхности, что благоприятно сказывается на протекании гетерофазных химических реакций. Способ введения ионов Ca^+ в солевой расплав может быть любым: путем электролиза CaCl_2 или за счет растворения в данном расплаве металлического кальция, и он не изменяет сути предлагаемой модели процесса.

Ключевые слова: кальций, растворы $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$, electro-deoxidation, FFC-Cambridge process.

Alternative notions on the reduction mechanism of crystalline metal oxides during the electrolysis of CaCl_2 melts, which is actively discussed worldwide in scientific publications for recent 15 years, are described. It is shown based on the known experimental data on the nature of the $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ solution and its reduction properties that metal oxides can reduce without the direct contact with the cathode in the volume of a homogeneous $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ salt near cathode, i.e., catholyte. The reducing agent is calcium dissolved in a form of Ca^+ cations in this case. In this case, the reaction surface area multiply increases, which favorably affects the course of heterophase chemical reactions. The method of introduction of Ca^+ ions into the salt melt can be both by electrolysis of CaCl_2 or due to the dissolution of metal calcium in this case, and it does not vary the essence of our process model.

Keywords: calcium, $\text{Ca}-\text{CaCl}_2$ solutions, electro-deoxidation, FFC-Cambridge process.

Введение

В 1998 г. британские ученые из Кембриджского университета получили патент [1], посвященный удалению кислорода из оксидов металлов и его твердых растворов электролизом расплавленных солей. В качестве последних авторами использовались CaCl_2 и BaCl_2 , а также их смеси с NaCl . В 2000 и 2004 гг. [2–4] они же предложили два варианта механизма этого процесса, который получил название

«FFC-Cambridge process». В настоящее время для обозначения всего круга указанных явлений и процессов в зарубежной литературе чаще всего употребляется термин «electro-deoxidation of oxides» [5–7].

Основные положения работ [2–4] используются при трактовке новых исследований, посвященных получению различных металлов и сплавов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 [8–10]. К на-

Шуров Н.И. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН (620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 22). Тел.: (343) 362-34-47. E-mail: nik.schurov2012@yandex.ru.

Храмов А.П. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории. Тел.: (343) 362-31-49. E-mail: A.Khratov@ihte.uran.ru.

Зайков Ю.П. – докт. хим. наук, проф., директор ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 350-82-10. E-mail: dir@ihte.uran.ru.

Ковров В.А. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории электродных процессов ИВТЭ УрО РАН. Тел.: (343) 362-33-50. E-mail: kovrov@ihte.uran.ru

Суздальцев А.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории. E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru.

стоящему моменту в научных журналах всего мира опубликовано несколько сотен статей на эту тему, но нет сведений о какой-либо практической реализации этого процесса хотя бы на стадии опытной установки.

Мы считаем, что причиной такого состояния дел являются недостаточно ясные представления о механизме процесса и его лимитирующих стадиях. Поэтому в настоящей работе в форме гипотезы изложены наши представления о механизме восстановления оксидов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 .

Прежде всего для удобства анализа совокупности химических и электрохимических процессов, определяющих суть явления «electro-deoxidation of oxides», мы считаем необходимым разделить их на 2 группы, различающиеся по объектам исследования и механизмам их реализации:

- электрохимическое извлечение неметаллических примесей из жидких и твердых металлов в расплавах на основе CaCl_2 ;
- прямое электрохимическое восстановление оксидов на катоде с образованием металлических порошков.

Механизм процессов первой группы вопросов не вызывает и в настоящей работе не рассматривается.

Развитие представлений о процессе

Кратко технология исследуемого процесса заключается в следующем. Таблетки из неплотно спрессованных оксидов или их смеси, находящиеся в контакте с железным катодом (железо не взаимодействует с кальцием), помещаются в расплав CaCl_2 и в ходе его электролиза восстанавливаются. Продуктом восстановления является губчатый осадок металла или сплава, пропитанный солью и слабо сцепленный с железным катодом.

Из теории электроосаждения металлов, сплавов и электропроводных соединений из расплавленных солей известно, что в начальной стадии формирования осадок плотно (часто диффузионно) связан с катодной подложкой — такой процесс электровосстановления называют «первичным». Если катодный осадок не имеет сцепления с подложкой, а образуется в форме губки в объеме электролита вблизи катода, такой процесс называют «вторичным». По своей сути это химический процесс, а роль электролиза заключается лишь в воспроиз-

водстве восстановителя, которым является растворенный в соли-растворителе металл — щелочной или щелочно-земельный, в зависимости от выбора растворителя [11].

Таким образом, описанный авторами [2, 3] FFC-Cambridge процесс восстановления оксидов с получением губчатого металла имеет все признаки вторичного химического процесса.

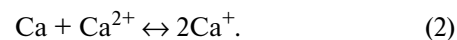
Для иллюстрации вышеизложенных представлений приведем данные по растворимости металлического кальция в расплавленных солях CaCl_2 и $\text{CaCl}_2\text{—CaO}$, а также о форме существования растворенного кальция.

Растворимость кальция (S_{Ca} , мол.%) в хорошо очищенной от следов влаги расплавленной соли CaCl_2 в зависимости от температуры (T , К) рассчитана согласно [12] по уравнению

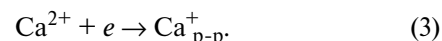
$$\lg S_{\text{Ca}} = 2,29 - 2100T^{-1}. \quad (1)$$

В результате ее значения при $T = 1073$ и 1173 К составили 1,96 и 3,16 мол.% соответственно.

Относительно формы существования кальция, растворенного в расплаве CaCl_2 , были острые дискуссии. Авторы работ [13] (1961 г.) и [14] (1964 г.) на основании литературного обзора и собственных данных пришли к выводу, что кальций растворяется в расплавленном хлориде преимущественно по реакции



Экспериментально этот факт подтверждают результаты электрохимических исследований [15, 16], согласно которым до достижения потенциала выделения металлического кальция ($E_{\text{Ca}}^0 = -3,28$ В при $T = 1073$ К) на инертном по отношению к нему катоде в области E от $-3,00$ до $-3,28$ В (относительно хлорного электрода сравнения) происходит реакция образования раствора кальция в соли:



Таким образом, ионы Ca^+ могут быть введены в расплав CaCl_2 не только путем химического растворения в нем $\text{Ca}_{\text{мет}}$ по реакции (2), но и в ходе электролиза расплава CaCl_2 с использованием инертных катодов (Fe, Mo, W).

Растворимость кальция в расплавленных смесях $\text{CaCl}_2\text{—CaO}$ в зависимости от температуры была определена в работе [17]. Результаты представлены в таблице.

В начале XX в. многие исследователи пытались

**Растворимость кальция
в расплавах CaCl₂–CaO [17]**

T, К	S _{Ca} при [CaO], мол.%						
	0	0,5	1,0	1,8	2,5	4,0	4,6
1123	2,6	2,3	2,1	1,9	1,8	1,6	1,6
1173	3,7	3,5	3,3	3,1	2,9	2,8	2,7

получить в чистом виде соль CaCl, но безуспешно [18]. Позднее стало ясно, что структура электронной оболочки Ca⁺ (4s¹) относительно устойчива только при высоких температурах, и даже в этих условиях ион Ca⁺ стремится отдать свой единственный электрон с 4s-уровня любому окислителю для приобретения устойчивой электронной оболочки аргона, которой обладает ион Ca²⁺.

По этой причине растворы-расплавы Ca–CaCl₂ имеют мощные восстановительные свойства, и при предельной концентрации растворенного металла они становятся близкими. Если в эти расплавы ввести какие-либо окислители, например ионы Meⁿ⁺ или оксид MeO_{n/2}, они будут восстановлены до металла без прямого участия электронов с катода, т.е. в объеме электролита.

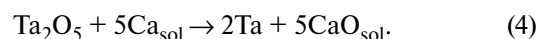
Анализ процессов электровосстановления оксидов металлов

В 1967 г. авторы [19] из оксида TiO₂, находящегося в контакте с железным катодом, пытались получить титан электролизом CaCl₂, но не достигли необходимой чистоты металла по примеси кислорода.

В статье [20] (1988 г.) были представлены результаты мягкого кальций-термического восстановления Nd из Nd₂O₃ в расплаве CaCl₂–Ca–NaCl. При этом гранулы кальция находились на поверхности солевого расплава, а Nd₂O₃ был диспергирован в его объеме. Таким образом, по нашему мнению, восстановление Nd₂O₃ происходило растворенным кальцием в форме ионов Ca⁺ в объеме солевого расплава. Полученный из оксида Nd поглощался жидким цинком на дне тигля с образованием сплава.

В 1997 г. авторами [21] электролизом расплава CaCl₂ был получен порошок тантала из Ta₂O₅, при этом в качестве восстановителя оксида служил растворенный кальций, который вводили в расплав соли двумя способами: в гранулированной форме с поверхности солевого расплава и в атомарном

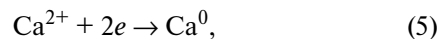
виде — с железного катода при электролизе CaCl₂ (на катоде в ходе электролиза образуются частицы кальция — атомы либо их скопления, которые тут же вступают в реакцию с оксидом). Брутто-реакция восстановления оксида выглядела следующим образом:



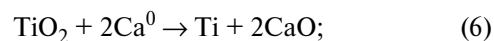
Оксид кальция CaO растворялся в CaCl₂ с диссоциацией на ионы Ca²⁺ и O²⁻. Далее ионы Ca²⁺ восстанавливались на катоде, воспроизводя восстановитель Ca⁺ по реакции (3), а анионы O²⁻ разряжались на инертном аноде из TiO₂–Nb₂O₅ (15 мас.%) с выделением кислорода. Таким образом, описание опытов [21] полностью соответствует описанию FFC-Cambridge process. Из более новых работ в этом направлении следует упомянуть [8, 9, 22–28].

Теперь вернемся вновь к анализу FFC-Cambridge process. В 2000 г. в статье [2] авторы обсуждали 2 механизма восстановления оксида титана:

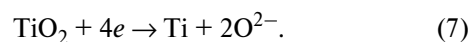
1) сначала происходит разряд катионов Ca²⁺ на катоде до металла:



затем следует восстановление оксида металлическим кальцием:



2) прямое восстановление оксида электронами на катоде при потенциале, меньшем, чем потенциал выделения кальция:



Восстановление оксида по электрохимической реакции (7) авторы [2] считали более вероятным и подтверждали это результатами вольтамперметрических измерений, считая, что потенциал пика, предшествующего пику выделения кальция по реакции (5), соответствует потенциалу реакции (7). Эта же концепция восстановления любого оксида в общем виде приведена в статье [3] (2004 г.) и более поздних работах [8–10, 22–28].

Известно, что в кристаллических оксидах кислород находится в форме анионов O²⁻, т.е. в предельно восстановленной форме, поэтому на катоде могут восстанавливаться только катионы оксидов.

Против концепции прямого катодного восстановления любого непроводящего оксида по реакции (7) можно привести следующие аргументы:

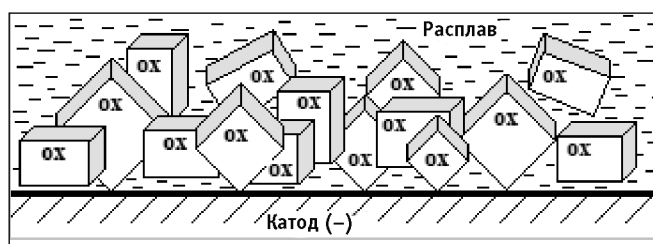


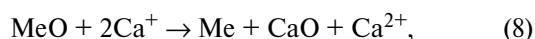
Схема контакта кристаллического оксида с катодной подложкой

а) реальная площадь точек соприкосновения отдельных кристаллов оксида с поверхностью катода ничтожно мала (см. рисунок);

б) расплав CaCl_2 очень хорошо смачивает кристаллы оксида [29] и поэтому проникает тонким слоем между ними и катодом, снижая реальную площадь контакта оксида с поверхностью катода, а значит:

в) сила тока прямого восстановления оксида по реакции (7) должна быть очень мала;

г) вследствие прохождения тока через пленку электролита на катоде обязан начаться процесс восстановления катионов соли-растворителя Ca^{2+} до Ca^+ по реакции (3), а затем должно произойти вторичное восстановление оксида на границе «пленка — оксид металла (MeO)» по химическим реакциям типа

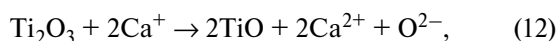
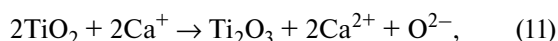


Катионы Ca^+ способны восстанавливать любой оксид, точнее — только катионы в его кристаллической решетке. В свою очередь, для сохранения электронейтральности кристалла оксида любой анион O^{2-} с его поверхности должен перейти в солевой расплав, перенестись с потоками электролита к аноду и разрядиться на нем до O_2 на инертном аноде [9, 30, 31] или принять участие в электрохимическом горении углерода на взаимодействующем углеродном аноде с образованием CO и CO_2 [2–10].

Исходный оксид может быть вторично восстановлен в одну стадию, например по реакции



или в несколько стадий [10]:



Из вышеизложенных сведений о совокупности химических и электрохимических процессов восстановления оксидов вытекают следующие выводы.

1. Реакции (8)–(13) — химические и могут происходить не только в прикатодном слое электролита (католита), но и в его объеме. В этом случае восстанавливаться могут не только компактированные в форме таблеток оксиды, но и их суспензии, как показано в работе [20].

2. Если восстанавливаемый оксид способен образовывать с CaO двойной оксид, то он обязательно будет формироваться на поверхности простого оксида, сильно уменьшая общую скорость его восстановления [10]. В этом случае, на наш взгляд, скорость восстановления MeO_n на катоде или в католите будет лимитироваться диффузионной по природе стадией переноса анионов O^{2-} из оксида в солевой расплав через губчатый слой восстановленного металла, поры и капилляры которого, вероятнее всего, заполнены двойным оксидом и насыщенным по CaO расплавом. Присутствие двойного оксида в порах затрудняет как перенос анионов O^{2-} , так и поступление катионов Ca^+ (точнее, электронов от этих катионов) к фронту реакции восстановления оксида.

3. Чем плотнее губчатый слой металла на поверхности оксида, тем более затруднен выход анионов O^{2-} из оксида в солевой расплав. Следовательно, дальнейшее увеличение в этом случае катодной плотности тока не приведет к повышению скорости восстановления оксида, а весь избыточный ток уйдет на бессмысленное воспроизводство восстановителя — катионов Ca^+ , которые будут окисляться на аноде.

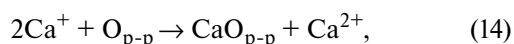
4. В процессе электролиза наибольшая концентрация восстановителя Ca^+ постоянно воспроизводится у катода, следовательно, фронт восстановления кристаллов оксида движется со временем в направлении от катода, создавая у наблюдателя иллюзию электрохимической реакции (7).

5. Любые оксиды вследствие действия факторов, описанных выше в пп. а–г, восстанавливаются преимущественно по механизму вторичного восстановления катионами Ca^+ , в том числе и электропроводные (TiO , Ti_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , CuO , Cu_2O). В последнем случае, вероятно, одновременно реализуются оба механизма — как прямое, так и вторичное восстановления. Соотношение между скоростями этих конкурирующих процессов зависит от плот-

ности тока и от того, насколько электропроводность оксида меньше, чем у электролита.

6. В реакциях (8)–(13) вторым продуктом является оксид кальция, обладающего высокой растворимостью в расплавленном CaCl_2 ($S_{\text{Ca}} = 10,0$; 20,0 и 21,4 мол.% при $T = 1073$, 1123 и 1173 К соответственно) [32]. Если в начале опыта плавится недостаточно осушенная соль CaCl_2 , ее расплав в результате высокотемпературного гидролиза будет содержать значительное количество растворенного CaO .

7. Для исключения доставки конвективными потоками электролита катионов восстановителя Ca^+ к аноду и его реакции с растворенным в анолите кислородом, которая будет сильно снижать выход по току:



катодное и анодное пространства электролита необходимо разделять диафрагмой из твердого электролита с проводимостью по аниону кислорода, например $\text{ZrO}_2(\text{YO}_{1,5})$. К сожалению, катионы Zr^{4+} и Y^{3+} на поверхности диафрагмы за короткий промежуток времени будут восстановлены ионами Ca^+ до металлов, и диафрагма перестанет выполнять свою функцию, превратившись в биполярный электрод. Поскольку растворенный кальций способен восстановить практически любой оксид до металла, поиск материала для диафрагмы становится неразрешимой задачей.

8. Во многих опубликованных работах для понижения температуры FFC-процесса используют не чистый расплав CaCl_2 , а его смеси с KCl и NaCl [27, 28, 32]. Уменьшение температуры ликвидуса CaCl_2 за счет добавок KCl и NaCl имеет и негативные последствия:

- сильно падает растворимость CaO в этих расплавах, что повышает вероятность образования двойных оксидов на поверхности простых восстанавливаемых оксидов;
- замедляется стадия диффузии анионов O^{2-} по капиллярам губчатого восстановленного металла для последующего перехода в солевой расплав.

Оба фактора быстро снижают общую скорость процесса восстановления оксида.

Все приведенные соображения относятся в равной степени к FFC-процессу, осуществляемому в расплаве BaCl_2 , так как растворимость бария в его хлориде еще выше, чем кальция в CaCl_2 .

Таким образом, из изложенных представлений о механизме восстановления оксидов на катоде или вблизи него при электролизе расплава CaCl_2 (либо BaCl_2 или смеси этих солей $\text{CaCl}_2\text{—BaCl}_2$) следует, что у FFC-процесса есть принципиальные неустраняемые недостатки, которые не позволяют масштабировать его даже до полупромышленной стадии электролитического получения металлов непосредственно из оксидов.

Заключение

На основании известных экспериментальных данных о природе раствора Ca—CaCl_2 и механизме катодного процесса в расплавах на основе CaCl_2 изложена альтернативная гипотеза механизма восстановления кристаллических оксидов металлов при электролизе таких расплавов.

Показано, что восстановление оксидов металлов может происходить без прямого контакта кристаллов оксида с катодом в объеме расплава вблизи катода. При этом в качестве восстановителя выступают растворенные в расплаве катионы низшей степени окисления Ca^+ .

Авторы выражают благодарность, докт. хим. наук, проф. В.А. Лебедеву (УрФУ, г. Екатеринбург) за помощь в обсуждении положений настоящей работы.

Литература

1. Pat. GB012169 (UK). Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts / D.J Fray, T.W. Farthing, G.Z. Chen. 1998.
2. *Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W.* // Nature. 2000. Vol. 407, № 21. P. 361–363.
3. *Fray D.J.* // Metal. Mater. Trans. B. 2000. Vol. 31. P. 1153–1162.
4. *Chen G.Z., Fray D.J.* // Light Metals. 2004. P. 881–886.
5. *Kar P., Evans J.W.* // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 5260–5265.
6. *Abdelkader A.M., Fray D.J.* // Ibid. 2012. Vol. 64. P. 10–16.
7. *Juzeliunas E., Cox A., Fray D.J.* // Electrochem. Commun. 2010. Vol. 12. P. 1270–1274.
8. *Wang D., Jin X., Chen G.Z.* // Annual Rep. Sect. C (Physical Chemistry). 2008. Vol. 104. P. 189–234.
9. *Abdelkader A.M., Kilby K.T., Cox A., Fray D.J.* // Chem. Rev. 2013. Vol. 113. P. 2863–2886.
10. *Лебедев В.А., Сальников В.И., Сизиков И.А., Рымкевич Д.А.* // Журн. прикл. химии. 2007. Т. 80, № 9. С. 1467–1472.

11. *Барабошкин А.Н.* Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
12. *Sharma R.A.* // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 74. P. 3896—3900.
13. *Dworkin A.S., Bronstein H.R., Bredig M.A.* // Discuss. Faraday Soc. 1961. Vol. 32. P. 188—196.
14. *Bredig M.A.* // Molten salts chemistry / Ed. M. Blender. NY.: Interscience Publ., 1964. P. 367—425.
15. *Сычев А.Г., Никулин Н.А., Зайков Ю.П., Ивановский Л.Е.* // Расплавы. 1992. № 6. С. 32—37.
16. *Ковалевский Р.А.* Электродные процессы на индифферентном электроде в разбавленных растворах щелочных и щелочно-земельных металлов в их расплавленных хлоридах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 1992.
17. *Axler K.M., De Poorter G.L.* // Mater. Sci. Forum. 1991. Vol. 73-75. P. 19—24.
18. *Richter D., Emons H.-H.* // Z. Chemie. 1966. Bd. 6. S. 407—416.
19. *Oki T., Inoue H.* // Memoirs of the Faculty of Engineering. Nagoya University, 1967. Vol. 19(1). P. 164—166.
20. *Sharma R.A., Seefurth R.N.* // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 135. P. 66—71.
21. *Zaikov Yu.P., Khramov A.P., Batukhtin V.P.* et al. // Proc. of the NATO Adv. Research Workshop on Refractory Metals in Molten Salts / Eds. D.H. Kerridge, E.G. Polyakov (Apatity, Russia, Aug. 12—17, 1997). Netherlands, Kluwer Academic Publ., 1998. Vol. 53. P. 197—203.
22. *Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K.* // Metal. Mater. Trans. B. 2003. Vol. 34. P. 287—295.
23. *Alexander D.T.L., Schwandt C., Fray D.J.* // Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. P. 3286—3295.
24. *Wang B., Liu K., Chen J.* // Trans. Nonferrous Metals Soc. China. 2011. Vol. 21. P. 2327—2331.
25. *Peng J., Li G., Chen H.* et al. // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157. P. F1—F9.
26. *Panigrahi M., Shibata E., Iizuka A., Nakamura T.* // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 93. P. 143—151.
27. *Yan X.Y., Fray D.J.* / J. Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152. P. E308—E318.
28. *Yan X.Y., Fray D.J.* // J. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39. P. 1349—1360.
29. *Степанов В.П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: Наука, 1993.
30. *Yin H., Gao L., Zhu H.* et al. // Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. P. 3296—3302.
31. *Jiao Sh., Fray D.J.* // Metal. Mater. Trans. B. 2010. Vol. 41. P. 74—79.
32. *Perry G.S., MacDonald L.G.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 234—241.