



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113500204 A

(43) 申请公布日 2021.10.15

(21) 申请号 202110772077.0

(22) 申请日 2021.07.08

(71) 申请人 安徽理工大学

地址 232001 安徽省淮南市泰丰大街168号

(72) 发明人 杜超 潘育松 潘成岭 黄润

(74) 专利代理机构 泉州企记知识产权代理事务  
所(普通合伙) 35264

代理人 许寿宁

(51) Int. Cl.

B22F 9/28 (2006.01)

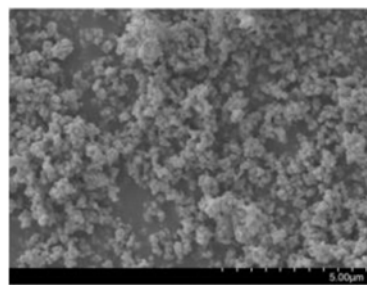
权利要求书1页 说明书2页 附图1页

(54) 发明名称

一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,采用氩气将五氯化铌气体通入到溶解有金属钙的氯化钙熔盐中,反应结束后将反应产物采用稀盐酸浸出后用去离子水及无水乙醇洗涤,最后真空干燥得到细微铌粉末。本发明制备得到的铌粉纯度高,粒径小且球形度好,制备工艺可持续进行,并可推广到其它细微金属粉末的制备。



1. 一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于,按以下步骤进行:

S1、将无水氯化钙在气氛炉中抽真空脱水处理,然后加入金属钙,将气氛炉升到指定的反应温度并用氩气搅拌促进金属钙溶解于氯化钙熔盐;

S2、再用氩气将蒸发的五氯化铌气体通入溶解金属钙的氯化钙熔盐中,使其发生钙热反应得到还原产物;

S3、将还原产物浸出后进行洗涤并真空干燥,得到细微铌粉。

2. 根据权利要求1所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:步骤S1中,无水氯化钙的抽真空脱水温度为 $500^{\circ}\text{C}$ ,脱水时间为12h。

3. 根据权利要求1所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:步骤S1中,金属钙与无水氯化钙的质量比为1:50,气氛炉内指定的反应温度为 $900-1000^{\circ}\text{C}$ 时,金属钙在发生反应前,在氯化钙熔盐内的金属钙处于饱和状态。

4. 根据权利要求1所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:步骤S2中,氩气的流量为 $10\text{L}/\text{min}$ ,五氯化铌的蒸发温度为 $170-220^{\circ}\text{C}$ ,对应五氯化铌的蒸发速度为 $0.05-0.16\text{g}/\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:步骤S2中,继续加入金属钙,加入金属钙的速度为 $0.135-0.432\text{g}/\text{min}$ ,并用氩气搅拌,加速金属钙溶解于氯化钙熔盐。

6. 根据权利要求1所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:步骤S3中,还原产物采用稀盐酸浸出。

7. 根据权利要求6所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:所述稀盐酸的浓度配比为盐酸与水的体积比为1:10。

8. 根据权利要求6所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:所述还原产物与稀盐酸的固液比大于 $0.025\text{g}/\text{ml}$ ,浸出时间为8-12h。

9. 根据权利要求1所述的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,其特征在于:所述还原产物为凝固氯化钙熔盐和铌产品粉末的混合物。

## 一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及功能金属粉末材料制备技术领域,尤其是涉及一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法。

### 背景技术

[0002] 高性能电容器的钽阳极是由高纯度精细钽(Ta)粉制成的。然而,由于地壳资源有限,钽的价格昂贵。铌(Nb)具有与钽相似的物理化学性质,储量丰富,价格为钽的1/20。因此铌的电容器开发具有重要意义。由于电容与阳极表面积成正比,有报道称,阳极比表面积大于 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ (相当于平均阳极粒径小于70 nm)的Ta电容器的高电容量超过 $0.2 \text{ FV/g}$ 。所以,合成细微均匀纯度高的Nb粉末,特别是直径小于100nm的纳米铌粉体对于设计具有高容量效率的新电容器至关重要。

[0003] 目前制备Nb粉末的方法主要有金属热还原法和电化学还原法。金属热还原法包括铝热法、碳热法、钠热法、镁热法和钙热还原法,在反应过程中还原反应会强烈的放热导致Nb粉晶粒及粉末的生长,并且聚集烧结成大颗粒,难以制备出粒径小于100nm的Nb纳米粉体。电化学还原法包括EMR法(电化学介导的熔盐钙热还原反应)、OS法(钙热还原与电解结合反应)和FFC法(电解金属氧化物阴极反应),制备出的Nb粉末粒径大且粒径分布不均匀,电流效率低造成能耗高。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,有必要提供一种以气态氯化铌为原料,经过钙热还原,在氯化钙熔盐中直接获得细微铌粉的氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案是:一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铌制备细微铌粉的方法,按以下步骤进行:

S1、将无水氯化钙在气氛炉中抽真空脱水处理,然后加入金属钙,将气氛炉升到指定的反应温度并用氩气搅拌促进金属钙溶解于氯化钙熔盐;

S2、再用氩气将蒸发的五氯化铌气体通入溶解金属钙的氯化钙熔盐中,使其发生钙热反应得到还原产物;

S3、将还原产物浸出后进行洗涤并真空干燥,得到细微铌粉。

[0006] 进一步的,步骤S1中,无水氯化钙的抽真空脱水温度为 $500^\circ\text{C}$ ,脱水时间为12h。

[0007] 进一步的,步骤S1中,金属钙与无水氯化钙的质量比为1:50,气氛炉内指定的反应温度为 $900-1000^\circ\text{C}$ 时,金属钙在发生反应前,在氯化钙熔盐内的金属钙处于饱和状态。

[0008] 进一步的,步骤S2中,氩气的流量为 $10\text{L}/\text{min}$ ,五氯化铌的蒸发温度为 $170-220^\circ\text{C}$ ,对应五氯化铌的蒸发速度为 $0.05-0.16\text{g}/\text{min}$ 。

[0009] 进一步的,步骤S2中,继续加入金属钙,加入金属钙的速度为 $0.135-0.432\text{g}/\text{min}$ ,并用氩气搅拌,加速金属钙溶解于氯化钙熔盐。

[0010] 进一步的,步骤S3中,还原产物采用稀盐酸浸出。

[0011] 进一步的,所述稀盐酸的浓度配比为盐酸与水的体积比为1:10。

[0012] 进一步的,所述还原产物与稀盐酸的固液比大于0.025g/ml,浸出时间为8-12h。

[0013] 进一步的,所述还原产物为凝固氯化钙熔盐和铈产品粉末的混合物。

与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:本方法以气态五氯化铈为原料,在氯化钙熔盐中进行钙热还原,制备出粒径小于100nm的高纯度铈粉末,制备出的铈粉末粒径小且粒径分布均匀。

[0014] 为了让本发明的上述和其他目的、特征和优点能更明显易懂,下文特举较佳实施例,并配合所附图式,作详细说明。

### 附图说明

[0015] 图1为本发明实施例一制备的细微铈粉的SEM图。

[0016] 图2为本发明实施例一制备的细微铈粉的EDS面扫图。

### 具体实施方式

[0017] 为更进一步阐述本发明为实现预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合附图及较佳实施例,对依据本发明的具体实施方式、结构、特征及其功效作详细说明。

[0018] 实施例一

一种氯化钙熔盐中钙热还原氯化铈制备细微铈粉的方法,按以下步骤进行:

S1、将无水氯化钙在气氛炉中抽真空脱水处理,抽真空脱水温度为500℃,脱水时间为12h;然后加入金属钙,加入的金属钙与无水氯化钙的质量比为1:50,将气氛炉升到指定的反应温度900℃并用氩气搅拌促进金属钙溶解于氯化钙熔盐,同时,金属钙在发生反应前,在氯化钙熔盐内的金属钙处于饱和状态;

S2、再用氩气将蒸发的五氯化铈气体通入溶解金属钙的氯化钙熔盐中,使其发生钙热反应得到还原产物;氩气的流量为10L/min;五氯化铈的蒸发温度为170℃,对应五氯化铈的蒸发速度为0.05g/min;还原产物为凝固氯化钙熔盐和铈产品粉末的混合物;

S3、将还原产物采用稀盐酸浸出,然后进行洗涤并真空干燥,得到细微铈粉。

[0019] 本实施例中,步骤S2中,继续加入金属钙,加入金属钙的速度为0.135g/min,并用氩气搅拌,加速金属钙溶解于氯化钙熔盐。

[0020] 本实施例中,步骤S3中,稀盐酸的浓度配比为盐酸与水的体积比为1:10。

[0021] 本实施例中,还原产物与稀盐酸的固液比大于0.025g/ml,浸出时间为8h。

[0022] 制备得到的细微铈粉的SEM图如图1所示,其EDS面扫图如图2所示。

[0023] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限定本发明,任何本领域技术人员,在不脱离本发明技术方案范围内,当可利用上述揭示的技术内容做出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例,但凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简介修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

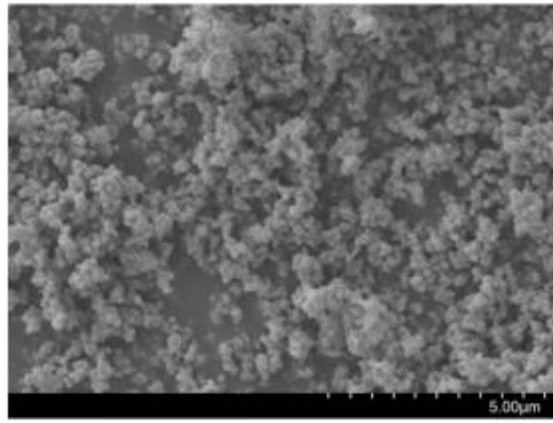


图1

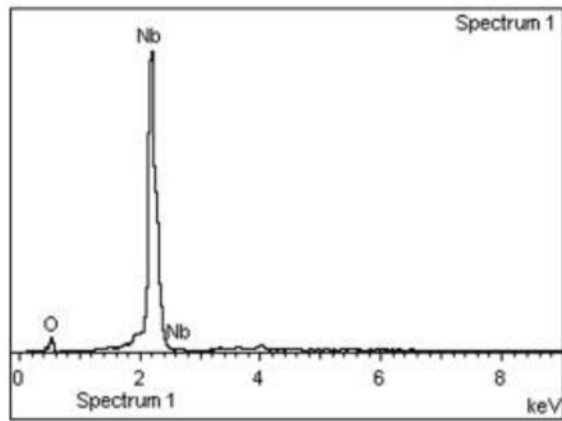


图2