

# 电化学合成乙醇铌工艺研究

陈艺锋, 王宇菲, 夏志美, 符金开, 陈 滨

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412000)

**摘要:** 用金属铌作阳极电化学直接合成了乙醇铌, 用拉曼光谱、红外光谱和元素分析对产品进行了表征。实验研究了导电剂的种类与浓度、乙醇含水量、电流密度、极距和电解液温度对电化学合成乙醇铌的影响, 确定最佳工艺条件为: 乙醇经除水处理, 导电剂 $(C_2H_5)_4NBr$ 浓度为 $0.04\text{ mol/L}$ , 极距 $2.5\text{ cm}$ , 电流密度 $300\sim 330\text{ A/m}^2$ , 电解液处在沸腾状态, 合成时间 $76\sim 80\text{ h}$ , 在此最佳条件下, 电化学合成的电流效率大于 $95\%$ , 产品中铌的直收率大于 $96\%$ 。

**关键词:** 电化学合成; 乙醇铌; 最佳条件; 电流效率

**中图分类号:** TQ150.1

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9833(2009)03-0042-04

## Technology Research on Electrochemical Synthesis of Niobium Ethoxide

Chen Yifeng, Wang Yufei, Xia Zhimei, Fu Jinkai, Chen Bin

(School of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412000, China)

**Abstract:** Niobium ethoxides, directly prepared by electrochemical method using metal niobium as anode, were characterized by Raman spectra, FT-IR spectra and element analysis. The effect of conductive agents, residual moisture, current density, polar distance and electrolyte temperature on the synthesis were investigated by experiments. The technology were optimized as dewatered ethanol,  $(C_2H_5)_4NBr$  concentration  $0.04\text{ mol/L}$ , polar distance  $2.5\text{ cm}$ , current density  $300\sim 330\text{ A/m}^2$ , boiling temperature and synthesis time  $76\sim 80\text{ h}$ . The current efficiency is over  $95\%$  and direct niobium transform rate is over  $96\%$  at the optimized conditions.

**Keywords:** electrochemical synthesis; niobium ethoxide; optimized conditions; current efficiency

## 0 引言

铌醇盐主要用作金属有机化合物气相沉积技术(MOCVD)制备大面积 $Nb_2O_5$ 电致变色薄膜<sup>[1]</sup>和铌酸盐( $LiNbO_3$ 、 $KNbO_3$ 等)薄膜材料的原料<sup>[2-3]</sup>, 此外, 铌醇盐用于Sol-gel法制备活性好、弥散度和纯度高的超微细球形 $Nb_2O_5$ 粉体<sup>[4-8]</sup>具有较大的优势。

现行制取金属醇盐主要采用金属卤化物与醇反应的合成方法<sup>[9]</sup>, 该工艺过程需加入大量的有毒稀释剂——苯, 对设备要求高, 操作环境差, 且由于合成时生成大量颗粒细小的卤盐沉淀, 降低了金属的回收

率。近年来, 国内外采用电化学方法研究直接合成金属醇盐<sup>[10-11]</sup>取得了显著进展, 该工艺比现行工艺缩短了流程, 减少了污染, 具有产能大, 设备投资省和原料便宜等优点。采用电化学方法用金属铌直接合成乙醇铌的研究尚未见报道, 本文采用金属铌作“牺牲阳极”, 直接合成了乙醇铌 $Nb(OC_2H_5)_5$ , 用红外光谱、拉曼光谱、化学分析等手段对产品进行了检测和表征, 重点讨论了导电剂的种类与浓度、乙醇含水量、电流密度、极距和电解液温度的影响, 确定了电化学合成乙醇铌的最佳工艺条件。

收稿日期: 2009-05-04

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ30085)

作者简介: 陈艺锋(1963-), 男, 湖南涟源人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要研究方向为冶金, 复合材料,

E-mail: yefengc63@sina.com

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

实验所用材料为无水乙醇(株洲市化学工业研究所),分析纯。由于质量分数为95.57%的乙醇与质量分数为4.43%的水可以组成恒沸混合物,其沸点为78.2℃,用直接蒸馏的办法不能将水完全除去。本文采用加新鲜生石灰与乙醇共沸蒸馏的方法去除醇中少量的水,经此处理的乙醇为乙醇-1;直接使用商业无水乙醇的为乙醇-2;滴加乙醇-水(质量分数为1.0%的水)的混合物为乙醇-3。按照目前常用的导电剂,实验选用了 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 和 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ (上海青析化工科技有限公司),均为分析纯,未经处理,直接使用。株洲硬质合金集团公司产铌板为阳极,有效面积为 $10.0\text{ cm} \times 6.0\text{ cm}$ ;不锈钢板为阴极,有效面积为 $10.0\text{ cm} \times 8.0\text{ cm}$ 。

### 1.2 实验仪器

红外光谱分析采用FT-IR2000型(美国Perkin-Elmer);拉曼光谱采用Labram I型(法国Dilor);C、H元素分析用PE2400型(Perkin-Elmer);能谱采用Edax32 Genesis(美国EDAX);测量电解液的导电率采用DDS-IIA电导率仪(上海雷磁新泾仪器有限公司);直流稳压电源用TPR-6410型(香港龙威仪器仪表有限公司)。

电化学合成在装有冷凝管回流装置的无隔膜电解槽中进行,电解槽采用硬质PVC板,槽体长 $\times$ 宽 $\times$ 高为 $95\text{ mm} \times 115\text{ mm} \times 125\text{ mm}$ ,体积为1.37 L,每次实验固定乙醇用量为1.30 L。

### 1.3 检测方法

产物的红外光谱分析采用KBr双层窗,中间放置待测的铌醇盐的石蜡油溶液,测量范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱分析采用法国Dilor公司生产的Labram I型共聚焦显微拉曼系统,He-Ne激光器的激光线波长为 $632.8\text{ nm}$ ,将产物样品在惰性气氛保护下密封在玻璃管中,采样时间为1 s。

电化学合成的电流效率按 $E=(Q_t/Q_p) \times 100\%$ 计算,其中: $Q_p$ 为实际消耗电量; $Q_t$ 为按法拉第定律得出的理论电量, $Q_t=(M_d/M)zF$ , $M_d$ 为铌溶解的质量, $M$ 为铌的摩尔质量, $z$ 为转移的电子数, $F$ 为法拉第常数。

铌的直收率 $R$ 按 $R=(M_a/M_d) \times 100\%$ 计算,其中 $M_a$ 为产物经检测得出所含铌的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 导电剂的影响

将上述4种导电剂分别加入到3种不同的乙醇中,形成电解液,导电剂浓度固定为 $0.04\text{ mol/L}$ ,电流固定为 $2.0\text{ A}$ (电流密度为 $330\text{ A/m}^2$ ),极距固定为 $2.5\text{ cm}$ ,记录不同时间下的槽电压。分析槽电压与时间的对应关

系可知,在相同乙醇中加入不同导电剂的条件下,槽电压随时间延长总是趋向增加。图1是不同导电剂加入到乙醇-1中槽电压与时间的关系。

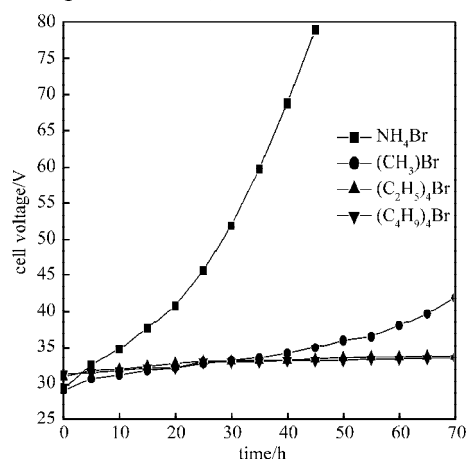


图1 不同导电剂条件下槽电压与时间的关系

Fig. 1 Cell voltage vs time for different electrolysis

比较可知:不同导电剂对槽电压随时间增加的方式是不同的,加入 $\text{NH}_4\text{Br}$ ,槽电压增加最快,增幅最大,说明 $\text{NH}_4\text{Br}$ 在电解过程中消耗最快,原因是电解过程产生的温度升高使 $\text{NH}_4\text{Br}$ 容易分解;加入 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 时,槽电压在电解时间小于 $30\sim 40\text{ h}$ 时增幅很小,超过 $40\text{ h}$ 后,槽电压有明显增加;加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 或 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ 时,槽电压在整个电解过程中都比较稳定,增幅很小。考虑到分子量的大小,选用分子量较小的 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 作为导电剂是合理的。

导电剂 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 在乙醇-1中的浓度分别为 $0.02\text{ mol/L}$ 、 $0.03\text{ mol/L}$ 、 $0.04\text{ mol/L}$ 、 $0.05\text{ mol/L}$ 时,在不同槽电压下测得电流值,得出槽电压与电流密度的关系,如图2所示。

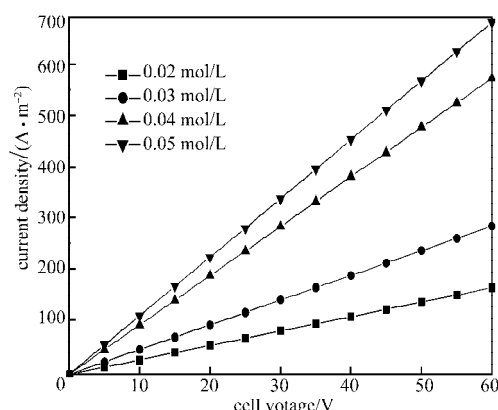


图2 不同 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 浓度下槽电压与电流密度的关系

Fig. 2 The relationship between cell voltage and current density at different concentration of  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$

由图2可知,在相同导电剂浓度下,电流密度随槽电压升高而增加,且表现出良好的直线关系;在相同电压条件下,随着导电剂浓度增高,电流密度增大,

但是增加幅度逐渐减缓。由图2还可知,选择导电剂 $(C_2H_5)_4NBr$ 浓度为 $0.04\text{ mol/L}$ 比较合适。

## 2.2 乙醇含水量的影响

用3种乙醇,固定导电剂 $(C_2H_5)_4NBr$ 浓度为 $0.04\text{ mol/L}$ ,保持电流 $1.8\text{ A}$ (电流密度 $300\text{ A/m}^2$ ),分别测得槽电压与时间的关系如图3。

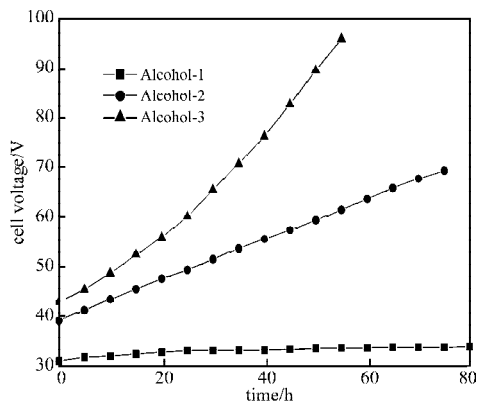


图3 不同乙醇溶液中槽电压与时间的关系  
Fig. 3 Cell voltage vs time at different electrolysis alcohol solution

由图3可知,醇的含水量对槽电压有较大影响,主要体现在两个方面:1)槽电压随电解时间延长而升高,随含水量的增加,槽电压升高的速度和幅度增大,增幅依次为:乙醇-3 > 乙醇-2 > 乙醇-1。对于乙醇-1,槽电压升高的主要原因是极距变大,以及不断生成的 $Nb(OC_2H_5)_5$ 使电解液粘度持续增大,导致导电离子迁移阻力增大;对于乙醇-2和乙醇-3,除上述原因外,槽电压升高主要原因是:生成的 $Nb(OC_2H_5)_5$ 部分水解,生成大量细微团聚的絮状水解产物,使电解液非常粘稠,水解产物还可吸附导电离子,使自由迁移的有效导电离子浓度迅速降低。另外,槽电压升高与阳极的溶解行为有关,在含水的电解液中,铌阳极会形成蚀孔,导致溴离子在蚀孔内富集。2)维持任意恒流电解过程所需的起始电压随含水量的增加而迅速增大,表明少量的水对铌阳极的钝化影响较大。

图3表明3种电解液保持 $1.8\text{ A}$ 电流所需的起始槽电压分别是:乙醇-1,  $31\text{ V}$ ;乙醇-2,  $39.2\text{ V}$ ;乙醇-3,  $43\text{ V}$ 。当电流维持在较低的水平时,起始槽电压相应降低,但当槽电压低于 $10\text{ V}$ 左右时,乙醇-3的电解只能进行 $3\sim 5\text{ h}$ ,电流突然下降,说明铌阳极已经完全钝化,反应不能继续进行。当电解控制在高电流值下进行,起始槽电压相应增高,当槽电压大于 $30\text{ V}$ 左右时,随着含水量的增加,槽电压随时间延长而升高的规律不变,但没有出现电解终止的现象,说明高的槽电压可以不断击穿铌阳极上出现的氧化膜,使新鲜的金属表面曝露和溶解。

乙醇含水量对阳极溶解有显著的影响。在乙醇-1

中,铌阳极呈现层片状的均匀腐蚀,这种特征不随槽电压和电解时间的变化而改变。在乙醇-2和乙醇-3中,槽电压低时,阳极呈现点蚀的特点,阳极表面出现大量黑色蓬松的粉末,使电解液的颜色逐渐变暗。检测表明黑色物质是极细的金属铌粉末,说明在点蚀的情况下,密布的蚀孔使阳极变得酥松,部分铌金属来不及溶解就从电极表面脱离与电解液掺混,这将导致金属直收率的降低和后续分离的困难,电解合成金属醇盐必须避免发生这种情况。

由此可见,在铌醇盐的电解合成中,设法除去醇中少量的水对降低槽电压、提高电流效率和金属的直收率非常有效。

## 2.3 电解液温度的影响

实验表明,在相同导电剂 $(C_2H_5)_4NBr$ 浓度下,随着电解液温度的升高,电流密度增大,同时,随着浓度的增大,电流密度增大。合成过程中,电解液温度快速升高至沸点 $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,要想控制合成在低于电解液沸点的温度下进行较难实现。考虑到温度升高对提高电解液的导电率较为有效,如:导电剂浓度为 $0.04\text{ mol/L}$ ,电解液在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电导率是 $0.08 \times 10^4\text{ }\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时,电导率升高至 $0.2 \times 10^4\text{ }\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。此外,沸腾形成的搅拌作用对降低阳极的浓差极化有利。因此,没有必要采用降温措施,整个合成过程中电解液都处在沸腾状态,产生的乙醇气体经冷凝管回流入电解槽,合成时间为 $76\sim 80\text{ h}$ 。

## 2.4 极距的影响

选择了阴、阳极距为 $2.0\text{ cm}$ ,  $2.5\text{ cm}$ ,  $3.0\text{ cm}$ ,  $4.0\text{ cm}$ ,测得槽电压与电流密度的对应关系,可知,随着极距的增大,电流密度显著降低。因此,在电解过程中应尽可能缩小极距,本研究中采用 $2.5\text{ cm}$ 的极距。

综上所述,电化学合成铌醇盐的最佳工艺条件为:导电剂 $(C_2H_5)_4NBr$ 浓度为 $0.04\text{ mol/L}$ ,乙醇经除水处理,极距 $2.5\text{ cm}$ ,电流密度 $300\sim 330\text{ A/m}^2$ ,电解液处在沸腾状态,合成时间 $76\sim 80\text{ h}$ 。

## 2.5 产物表征

根据上述最佳工艺条件,电化学合成得到乙醇铌和乙醇的混合溶液,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 蒸馏出多余的乙醇,将温度升高至 $190\text{ }^\circ\text{C}$ ,再进行减压蒸馏,得到淡黄色粘稠液体产物,并用拉曼光谱、红外光谱和元素分析对产物进行表征。

图4为产物的红外光谱分析结果,可见产物在波数 $2917\sim 2843\text{ cm}^{-1}$ 附近有C—H键的伸缩振动吸收峰, $1462\sim 1626\text{ cm}^{-1}$ 附近有甲基的变形振动吸收峰,在 $1197\sim 879\text{ cm}^{-1}$ 附近有末端金属醇氧键 $Nb-O-C$ 中C—O键的振动吸收峰, $700\text{ cm}^{-1}$ 以下是 $Nb-O$ 之间配位键的振动吸收峰。

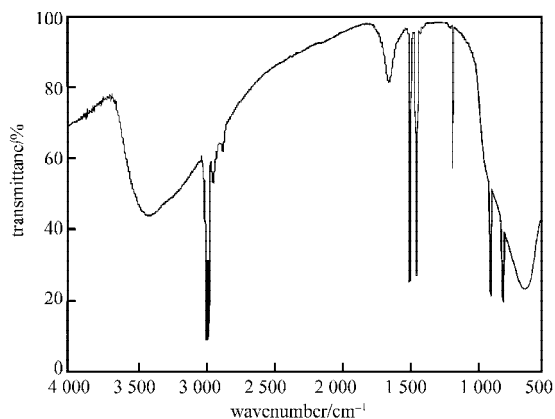


图4 产品的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of the product

图5是产物的拉曼光谱分析结果,由图可见样品在 $2919\sim 2961\text{ cm}^{-1}$ 附近有C—H键的拉曼谱峰, $1321\text{ cm}^{-1}\sim 1503\text{ cm}^{-1}\sim 1574\text{ cm}^{-1}$ 附近是Nb—O—C中C—O键的拉曼谱峰, $549\text{ cm}^{-1}$ 以下低频区有明显的拉曼散射,是Nb—O配位键的拉曼特征谱峰。

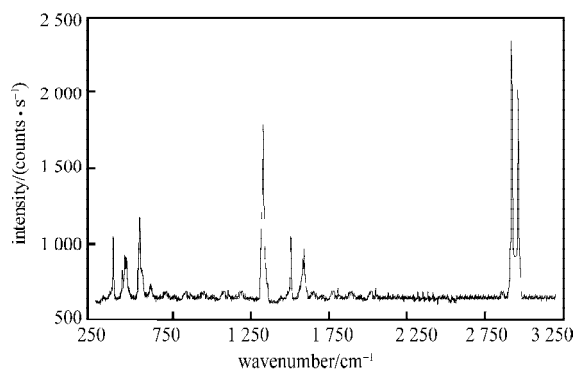


图5 产品的红外光拉曼图谱

Fig. 5 Raman spectrum of the product

根据红外光谱和拉曼光谱所显示产物分子结构中存在的特征基团和元素分析,可以解析产物的分子结构为铌醇盐 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ,在此基础上,对产品的C、H元素进行定量分析,并将产品进行水解, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧2 h,测定了产物 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 收得率和Nb含量,见表1。由此可以确定产物是铌醇盐 $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ,据此计算出电化学合成的电流效率大于95%,产品中铌的直收率大于96%。

表1 合成产物乙醇铌的元素分析与理论值对照

Table 1 Contrast of elements content in the formula and analysis

质量分数/%	元 素			
	C	O	Nb	H
理论值	37.745 3	25.139 5	29.196 4	7.918 8
分析值	37.76	25.18	29.12	—

### 3 结论

1) 以金属铌板为阳极,不锈钢为阴极,用电化学方法直接合成了乙醇铌;

2) 电化学合成铌醇盐的最佳工艺条件为:导电剂 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ 浓度为 $0.04\text{ mol/L}$ ,乙醇经除水处理,极距 $2.5\text{ cm}$ ,电流密度 $300\sim 330\text{ A/m}^2$ ,电解液处在沸腾状态,合成时间 $76\sim 80\text{ h}$ ;

3) 在最佳工艺条件下,电化学合成的电流效率大于95%,产品中铌的直收率大于96%。

#### 参考文献:

- [1] Pawlicka A, Atik M, Aegerter M A. Synthesis of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Thin Films for Electrochromic Devices[J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 14(22): 1568.
- [2] Feigelson R S. Epitaxial Growth of Lithium Niobate Thin Films by the Solid Source MOCVD Method[J]. Journal of Crystal Growth, 1996, 166(1-4): 1-16.
- [3] Wernberg A A. Epitaxial Growth of Lithium Niobate Thin Films from a Single Source Organometallic Precursor using Metalorganic Chemical Vapor Deposition[J]. Appl. Phys. Lett., 1993, 62(9): 946.
- [4] Catauro M, Pagliuca C, Lisi L, et al. Synthesis of Alkoxide Derived V-Nb Catalysts Prepared by Sol-Gel Route[J]. Thermochemica Acta, 2002, 381: 65-72.
- [5] Lenzmann Frank, Shklover Valery, Brooks Keith, et al. Mesoporous  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Films: Influence of Degree of Crystallinity on Properties[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000, 19: 175-180.
- [6] Lee T C, Lee J T, Robert R A, et al. Surface Acoustic Wave Applications of Lithium Niobate Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 2003, 82(2): 191-193.
- [7] Reichert K, Schlenkrich F. Dielectric Properties of Lead Perovskites as a Function of Processing and Precursors[J]. Ferroelectrics, 1994, 154(1-4): 213-218.
- [8] Hirai Y, Fukuda T, Kuwahara H, et al. Synthesis of Fine Particles of Niobium-Oxide Compounds from Metal Alkoxides [J]. Solid State Communications, 1987, 61(4): 267-269.
- [9] Brandley D C, Mehrotra R C, Gaur D P. Metal Alkoxide [M]. New York: Academic Press, 1978.
- [10] Vecchio Sadus A M. Electrochemical Synthesis of Inorganic and Organometallic Complexes in Non-Aqueous Media[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1993, 23(5): 401-416.
- [11] 周幸福, 韩爱杰, 褚道葆, 等. 电化学合成镍配合物的研究[J]. 有机化学, 2002, 22(8): 571-574. Zhou Xingfu, Han Aijie, Chu Daobao, et al. Direct Electrochemical Preparation of Nickel Complexes[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2002, 22(8): 571-574.