

中国电化学研究工作系列介绍

文章编号: 1006-3471 (2005) 02-0119-06

熔盐电化学创新研究

——武汉大学电化学研究中心熔盐电化学研究工作简介

汪的华, 陈 政 *

(武汉大学 化学与分子科学学院 电化学研究中心, 湖北 武汉 430072)

摘要: 简要介绍近 3 年武汉大学电化学研究中心在熔盐电化学方面的若干研究进展: 1) 熔盐电解固态化合物制备单质硅及其合金以及无机功能材料; 2) 适于高温熔盐的全密封长寿命 Ag/AgCl 参比电极和可负载微量粉末的金属腔 (坑) 工作电极新技术; 3) “三相界线电化学”新概念以及描述三相界线在薄层固态化合物电解还原过程中扩展变化的薄层模型。

关键词: 熔盐电化学; 硅; 参比电极; 腔电极; 三相界线电化学

中图分类号: O 646; TQ151. 9

文献标识码: A

1995 年《电化学》曾以“结合实际发展电化学科学”为题择要介绍了武汉大学 1988 ~ 1995 年间在有关波谱电化学、电化学实验技术、电催化、化学电源和电化学传感器方面的基础研究成果^[1]。十年来, 武汉大学除继续在以上领域开展具有特色的基础研究外, 又于 2000 年底开始建设以熔盐电化学为主要方向的材料电化学实验室, 新实验室于 2001 年底基本建成并开始工作。3 年来材料电化学实验室的主要工作围绕“熔盐电解固态化合物材料制备”新方法的应用及其基础研究两方面展开: 一是结合国家和社会需求研究该技术在应用中的工艺问题, 以求变革传统冶金技术、发展材料制备新方法和制备新材料; 另一为结合这一新的电化学技术及其相关体系发展熔盐电化学实验方法和电化学基础理论。本文首先简要介绍“熔盐电解固态化合物”这一国际热点领域的研究背景和现状, 继而对 3 年来本实验室在以上两方面所取得的已公开或即将公开的初步研究成果作一简介。

1 熔盐电解固态化合物冶金新方法

熔盐中直接电解还原固态金属氧化物提炼金属、制备合金是近年来首先在剑桥大学发展起来的一种材料制备和冶金新方法^[2, 3] (相关流程见图

1)。其核心是将固态氧化物制成阴极并在低于金属熔点的温度和熔盐分解的电压下电解, 其间金属氧化物被电解还原、氧离子进入熔盐并迁移至阳极放电, 在阴极则留下纯净的金属或合金。该方法以氧化物为原料经一步电解得到杂质含量很低的金属和合金, 不仅缩短了工艺流程, 也减少了能耗和环境污染, 从而可大幅度地降低难熔金属的冶炼成本; 与此同时, 由于氧化物的组成 (制样) 和还原程度 (电解电压和时间) 易于调控, 亦很适合于功能材料的制备。若与传统的熔盐电解法相比, 该方法无需将氧化物溶于熔盐, 电解温度低于金属熔点, 避免了多价金属离子在阴阳极间循环氧化还原而空耗电流以及阴极枝晶的形成和生长, 特别适合于难熔金属的电解还原。2000 年 9 月, Chen 等报道了在 CaCl_2 熔盐中直接电解固态二氧化钛为金属钛的研究结果^[3], 工业评价该方法可以大幅度降低金属钛及其合金的生产成本, 引起各国学术界和工业界的普遍关注^[4~13]。1998 年, 英国钛公司 (British Titanium, 简称 BTi) 成立, 并与剑桥大学和英国政府资助的 Defense Evaluation and Research Agency (DERA) 合作, 对该技术进行孵化, 开展公斤级规模的试验; 2003 年 3 月, 美国 Defense Ad-

收稿日期: 2005-01-12, 修订日期: 2005-02-24, * 通讯联系人, Tel: (86-027) 68756319, E-mail: mel@whu.edu.cn
国家自然科学基金 (20125308, 50374052) 资助

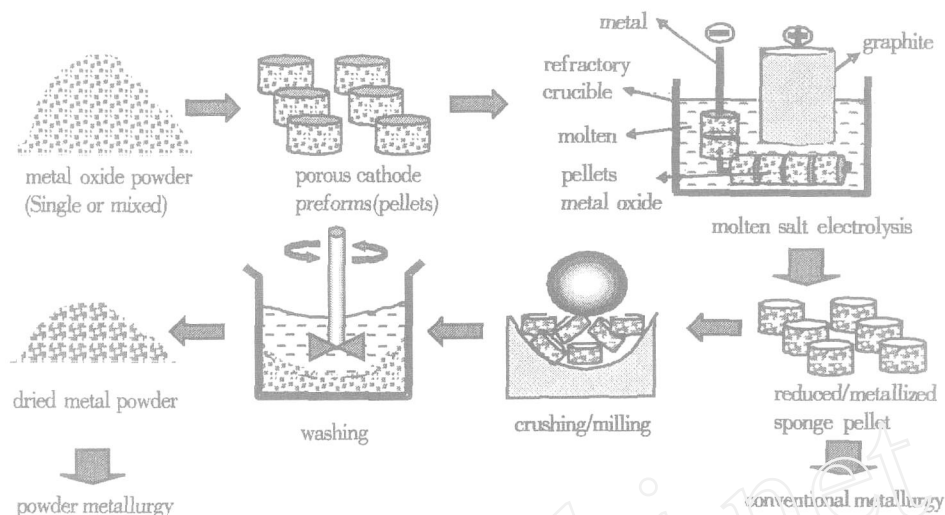


图 1 熔盐电解固态化合物提炼金属过程示意

Fig 1 Schematic diagram of the metal extraction by electrochemical reduction of solid oxides in molten salts

vanced Research Projects Agency (DARPA) 投入 1230 万美元, 资助由世界最大的金属钛生产企业 Timet 牵头的包括 BTi 剑桥大学、加州伯克利分校等的合作组织, 计划在 4 年内分 3 步逐级放大实现熔盐电解固态二氧化钛工业化生产金属钛^[13]。此时, 学术界也对二氧化钛熔盐电化学还原的机理进行了探讨, 争论的焦点即在二氧化钛还原过程中金属钙是否会同时沉积, 作用如何^[14~18]? 同时, 研究工作也向其它难熔金属及合金 (如铬、硅、铌、钽、钨、钼及其合金) 拓展^[19~25]。

从热力学角度考虑, 只要被电解的氧化物分解电压低于熔盐的分解电压, 氧化物就可能被电解还原。但相关的动力学机理则是一个比较复杂的过程, 涉及固态粉体的物理化学性质, 电子在金属与金属氧化物之间转移的化学和电化学过程, 氧的离子化及其在金属氧化物相、半金属相、孔隙内以及氧化物/熔盐界面的迁移, 金属的聚集、形核和生长, 多组分还原的动力学和合金化, 中间相的生成, 熔盐与金属氧化物的相互作用, 金属/金属氧化物/熔盐三相界域的发展变化及其特殊的传质传荷规律等等。深入认识这些问题对理解和应用这一新技术无疑有着非常重要的意义。

2 熔盐电解固态化合物制备金属、合金及无机功能材料

2.1 金属及合金

本实验室从 2001 年开始, 就对我国具有资源

优势的钛、稀土等金属开展研究, 至今已成功地制备了钛及钛合金^[26]、稀土及稀土合金、硅及硅合金^[27]、钨铌及其合金。并对制样条件、电解条件、后处理条件等与生产效率、产品质量和能量消耗间的关系进行了研究, 积累了大量的实验参数, 相关研究正在深入进行, 阶段性结果正在总结中。现以电还原二氧化硅制硅^[27]为例作一说明。硅的工业化生产 (包括单质硅和硅的化合物) 目前是采用碳热还原法 ($\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{Si} + \text{CO}_2$)。除耗能较高外 (反应在 1700 以上温度进行), 还产生大量的二氧化碳, 被公认是环境不友好的生产方法。本实验室首次报道了在 850 的氯化钙熔盐中电解还原二氧化硅粉末制备单质硅和硅基二元合金 (样品照片如图 2), 并发现固相还原深度与时间的半对数关系。初步分析表明, 熔盐电化学脱氧方法制备单质硅的能耗低于碳热还原方法 (13 kWh/kg Si), 可减少温室气体的排放^[27], 这一结果引起了国际关注^[28~30]。

2.2 氧化物功能材料的制备

适当控制反应电极电势和反应时间, 借助电化学还原和嵌入反应, 利用熔盐体系的高反应温度和更宽的电化学窗口, 有可能在熔盐中直接由固态化合物得到具有特殊性质和用途的无机功能材料, 如氧缺陷化合物、非整比化合物和中间价态的金属化合物。本实验室应用这一方法以固态二氧化钛为阴极在 900 的 CaCl_2 熔盐中利用控制电解电压和时

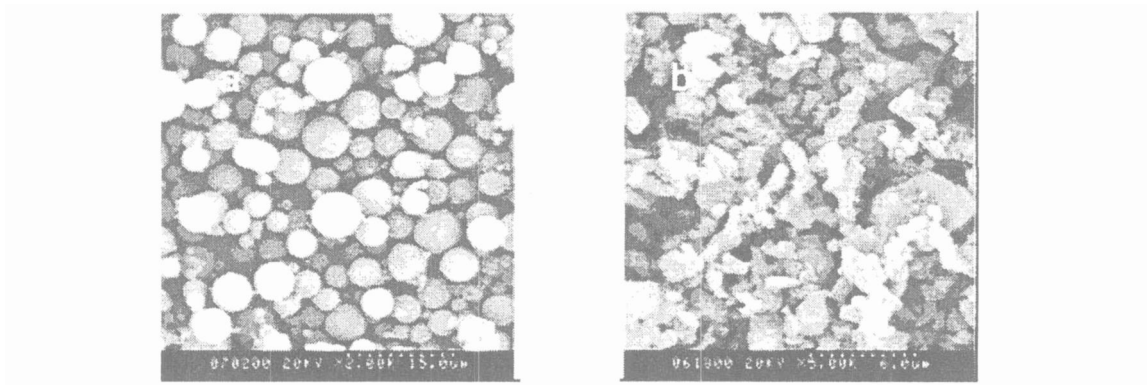


图 2 850 ℃下氯化钙熔盐电化学还原固态二氧化硅 (a)为单质硅 (b)的 SEM照片^[27]

Fig 2 SEM images of the Si powder (b) by electrochemical reduction of SiO₂ powder (a) in molten CaCl₂ (2.8 V, 850 ℃, 4 h)^[27]

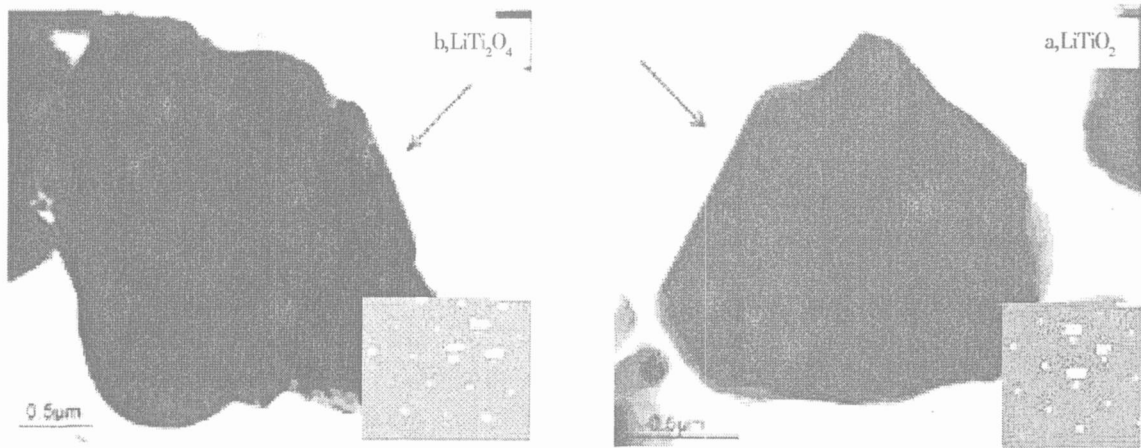


图 3使用固态 TiO₂阴极于氯化锂熔盐体系制备的 LiTiO₂ (a)和 LiTi₂O₄ (b)的 TEM明场像及其电子衍射花样^[32]

Fig 3 Bright field TEM images of the LiTiO₂ (a) and LiTi₂O₄ (b) with their electron diffraction patterns prepared by TiO₂ cathode in molten LiCl at 700 ℃^[32]

间制备了具有良好导电性的缺氧型钙钛氧化物^[31]和低价钛基氧化物. 实验发现,这种导电低价钛氧化物在常温酸碱中都很稳定,并对甲醇在硫酸介质中的电氧化有很好的助催化作用. 此外,还利用二氧化钛阴极在 700 ℃氯化锂熔盐中通过控制电压成功合成了高纯度、高稳定性的具有钙钛矿结构与超导性质的 LiTi₂O₄和具有盐岩结构的 LiTiO₂^[32] (电镜照片如图 3). 这一研究解决了上述两种物质传统制备方法过程复杂、产物不纯等问题,并证明了应用熔盐电解固态化合物制备无机功能材料之可行性.

3 实验技术与基础研究结果

3.1 全封闭式高温熔盐 Ag/AgCl参比电极

高温熔盐电解历来缺乏长寿命、高稳定性的参比电极. 文献中有以 Ag/AgCl电极作氯化物熔盐参比电极的报道,但工作温度一般在 800 ℃以下. 本实验室研究实现了石英套管的局部固态离子导通,并由此设计了两种全密封的 Ag/AgCl高温参比电极^[33,34],即如图 4所示. 这两类新型参比电极均具有制作简单,电位稳定性好(48 h 电位漂移不超过 8 mV),重现性佳,使用寿命长(连续使用 72 h 以上),不污染研究体系,可在多种氯化物熔盐体系中反复使用等特点. 适用温度范围 400 ~ 950 ℃. 此外,作者还从熔盐 SiO₂膜导离子机理研究中提出了钙、钠离子的共同导电机理^[33,34].

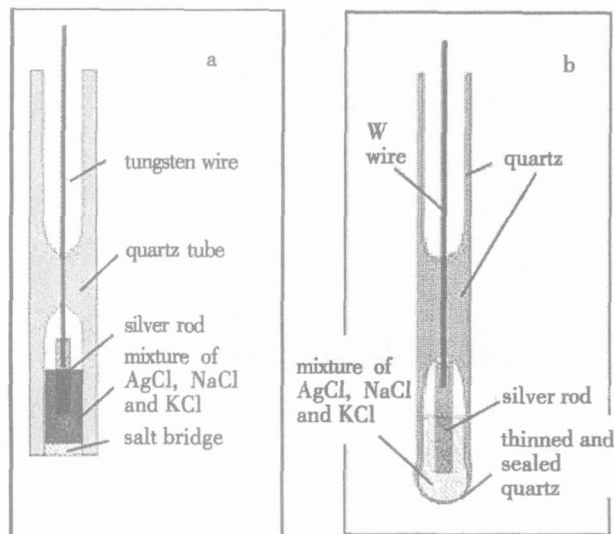


图 4 两种全封闭 Ag/AgCl 高温氯化物熔盐参比电极

a) 底端用预离子化盐桥^[33]; b) 底端用石英薄膜^[34]

Fig 4 Two kinds of the quartz sealed Ag/AgCl reference electrode a) with a pre-ionized salt bridge^[33], b) with a thinned and sealed quartz at lower end functioning as the ion conducting membrane^[34]

3.2 可负载微量粉末的金属基电极

粉体材料是现代电化学研究、应用领域(化学电源、催化剂、冶金等)普遍使用的材料, Cha 等提出的粉末微电极(即以金属丝作基底的玻璃微腔电极)技术是研究和评价室温粉末物质电化学性能的有效手段^[35]。基于相同的原理,作者使用钨丝

与石英研制了可用于高温熔盐的微腔电极。但受到绝缘材料电位窗的限制(如石英),不适合研究更活泼金属氧化物的还原。对此,又进一步设计了可适用于高温熔盐不同形式的“可负载微量粉末的金属基电极”。其中的“金属微坑电极”具有使用方便、易于定性等特点,将该电极用于 TiO_2 的还原取得了较理想的结果^[32];再如“金属通腔电极”,不仅可大大提高定量测量能力,况且,又便于在电化学测试前后作电子显微镜观察和成分分析(图 5),从而有利于机理研究。使用该电极于 CaCl_2 熔盐中还原各种氧化物粉末,表明了此种电极与“薄层电极”和“化学修饰电极”具有较好的可比性*。

3.3 三相界线电化学

固态(绝缘的)氧化物颗粒被电解还原为金属的过程可看作是一个集流体/化合物/熔盐电解液三相界线在试样表面和深处不断扩展的过程,其最终导致绝缘体的完全被还原。目前有关发生在固/固-液三相界线上的电极过程,以及对“界线电化学”的系统研究还很罕见。本实验室依据法拉第定律,从理论上为“导体(固)/绝缘体(固)/电解液(液)”三相体系,建立了一个简明的“薄层模型”及与之相适应的实验装置,该实验装置可同时检测还原过程电流(量)和反应界线的变化。图 6 示出了薄层固态化合物恒电位还原时三相界线的扩展情况。在 $\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$ 水溶液体系和 $\text{SiO}_2 + 4\text{e} = \text{Si} + 2\text{O}^{2-}$ 熔盐体系中薄层固态化合物还原

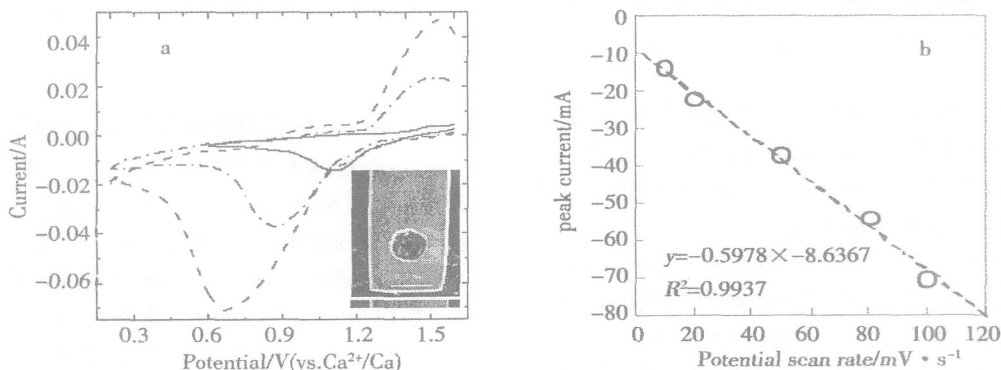


图 5 负载 NiO 粉末的钼腔电极(其 SEM 照片如 a 中插图)于 900 $^{\circ}\text{C}$ CaCl_2 熔盐中的循环伏安曲线(a)及峰电流随扫描速率变化关系(b)*

Fig 5 CVs of Mo-cavity electrode with NiO powder (inserted SEM image in a) in molten CaCl_2 at 900 $^{\circ}\text{C}$ (a) and the Variation of peak current with potential scan rate (b)*

* Qiu Guohong, Ma Meng, Wang Dihua, et al Metallic cavity electrodes for Investigation of redox Active powders in molten salts [J]. J. Electrochem. Soc., (submitted).

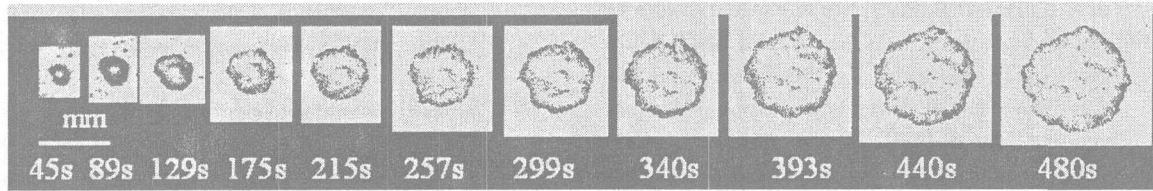


图 6 不同时间针尖点接触电极恒电位 -0.24 V (vs SCE) 电解薄层 AgCl 还原面积变化的光学扫描照片

Fig 6 Optical images of the reduced area on the AgCl coating at different times under constant potential electrolysis at -0.24 V (vs SCE) by a pinpoint contact electrode

动力学的实验结果,很好地支持了这“薄层模型”。

4 结束语

“熔盐电解固态化合物”是当前国际冶金与材料电化学的一个前沿领域,竞争激烈。3年来,武汉大学对该领域的基础理论和应用方面进行了一些探索,取得了国际先进的初始研究成果,进一步的深入细致的基础研究正在继续进行。同时,我们也力求结合国家需求,努力进行技术创新,与广大同行一道,为清洁高效利用我国丰富的矿产资源和发展新材料作出应有的贡献。

致谢:感谢查全性院士、陆君涛教授、吴秉亮教授和傅功成教授等对本实验室工作的关心、鼓励和支持。特别欣慰与材料电化学实验室全体同事和研究生共享在高温熔盐电化学研究中许多的挫折和偶尔的收获。

参考文献 (References):

[1] Cha Chuansin (查全性), Lu Juntao (陆君涛). Study of the electrochemistry of systems of practical importance [J]. Electrochemistry (in Chinese), 1995, 1 (2): 115.

[2] Fray D J, Farthing TW, Chen G Z. Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salt [P]. IWO Pat: 9964638, 1999.

[3] Chen G Z, Fray D J, Farthing TW. Direct reduction of TiO_2 in molten calcium dichloride [J]. Nature, 2000, 407: 361.

[4] Flower H M. A moving oxygen story [J]. Nature, 2000, 407: 305.

[5] Mc Gowan P. Return to zero [J]. Chemistry in Britain 2001, 37 (2): 21.

[6] Dr Chen and the philosopher's stone [J]. The Economist, 2000, Sept 150.

[7] Freeman Michael. Titanium extracted directly from TiO_2 [J]. C&E News, 2000, 25 (Sept): 12.

[8] Hill S. Get tough [J]. New Scientist, 2001, 170

(2297): 47.

[9] Rodriguez P, Mohandas K S. A paradigm shift in the electrowinning of metals [J]. Current Science, 2001, 81 (5): 443.

[10] Faller K, Froes F H. The use of titanium in family automobiles: current trends [J]. Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2001, 53 (4): 27.

[11] Schauerte O. Titanium in automotive production [J]. Advanced Engineering Materials, 2003, 5 (6): 411.

[12] Flower H M, Soutis C. Materials for airframes [J]. Aeronautical Journal, 2003, 107 (1072): 331.

[13] Martin J L. Low-cost titanium process development [DB/CD]. address -10-13. pdf, 2003-10-24.

[14] Chen G Z, Fray D J. Novel cathodic processes in molten salts [A]. Proceedings of 6th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology, eds Chen Nianyi, Qiao Zhiyu [C]. Shanghai: Shanghai University Press, 2001: 79.

[15] Chen G Z, Fray D J. Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride [J]. Journal of the Electrochemistry Society, 2002, 149 (11): E455 ~ E467.

[16] Ono K, Suzuki RO. A new concept for producing Ti sponge: Calciothermic reduction [J]. JOM-Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 2002, 54 (2): 59 ~ 61.

[17] Suzuki R O, Teranuma K, Ono K. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in molten CaCl_2 [J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2003, 34 (3): 287.

[18] Dring K, Jackson M, Dashwood R, et al. Electrochemical Deoxidation Mechanisms of Titanium Oxides [A]. in Cost-Affordable Titanium Symposium in Honor of Professor Harvey Flower, Edited by F. H. Froes, M. Ashraf Inam, and Derek Fray. P95. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) [C]. North Carolina, March 14 ~ 18, 2004.

* Deng Yuan, Wang Dihua, Xiao Wei, et al. Electrochemistry at conductor / insulator / electrolyte three-phase Interlines: a thin layer model [J]. J. Phys. Chem. B., (submitted).

- [19] Yan X Y, Fray D J. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb_2O_5 in a eutectic $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ melt [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2002, 33 (5): 685.
- [20] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon [J]. *Nature Materials*, 2003, 2 (6): 397.
- [21] Yan X Y, Fray D J. Using electro-deoxidation to synthesize niobium sponge from solid Nb_2O_5 in alkali-alkaline-earth metal chloride melts [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18 (2): 346.
- [22] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2004, 35 (2): 223.
- [23] Gordo E, Chen G Z, Fray D J. Toward optimisation of electrolytic reduction of solid chromium oxide to chromium powder in molten chloride salts [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (13): 2195.
- [24] Fenn A J, Cooley G, Fray D, et al. Exploiting FFC cambridge process [J]. *Advanced Materials & Processes*, 2004, 162: 51.
- [25] Glowacki B A, Yan X Y, Fray D J, et al. Niobium based intermetallics as a source of high-current/high magnetic field superconductors [J]. *Physica C*, 2002, 372 ~ 376: 1315.
- [26] Ma Meng, Wang Dihua, Hu Xiaohong, et al. Preparation of titanium alloys by electrochemical reduction of solid oxides [A]. 12th Proceeding of Chinese Electrochemistry Society [C]. Shanghai: 2003. H13.
- [27] Jin Xianbo, Gao Pei, Wang Dihua, et al. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride [J]. *Angew. Chem. Int. Edit*, 2004, 43: 733.
- [28] Greener route to pure silicon [J]. *C&ENews*, 9 Feb 2004, 24.
- [29] Electrochemical extraction of silicon: new approach for a more environmentally friendly large-scale process [DB]. <http://www.chemie.de/news/e/34607/?sort=3,30,January,2004>.
- [30] Bradley David, Green silicon production [DB/CD]. *Elemental Discoveries-September 2004, Issue 73*, <http://www.sciencebase.com/sep04-iss.html>.
- [31] Jiang Kai, Hu Xiaohong, Wang Dihua, et al. Preparation and properties study of sub-titanium oxide by electro-reduction of TiO_2 in molten CaCl_2 [A]. 12th Proceeding of Chinese Electrochemistry Society [C]. Shanghai: 2003. G11.
- [32] Jiang Kai, Hu Xiaohong, Sun Huijiao, et al. Electrochemical synthesis of LiTiO_2 and LiTi_2O_4 in molten LiCl [J]. *Chem. Mater*, 2004, 16: 4 324.
- [33] Gao Pei (高佩), Jin Xianbo (金先波), Wang Dihua (汪的华), et al. Preparation of a novel reference electrode in molten electrode [J]. *Electrochemistry (in Chinese)*, 2005, 11 (1): 8.
- [34] Gao Pei, Jin Xianbo, Wang Dihua, Hu Xiaohong, Chen George Z, A Quartz Sealed Ag/AgCl Reference Electrode for CaCl_2 Based Molten Salts [J], *J. Electroanal. Chem.*, 2005, 4.
- [35] Cha Chuansin, Li Changning, Yang Hanxi, et al. Powder microelectrode [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 368: 47.

Innovation in Molten Salt Electrochemistry

WANG Di-hua, CHEN Zheng *

(Electrochemical Research Centre, College of Chemistry and Molecular Science,
Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Recent research development in molten salt electrochemistry at the Electrochemical Research Centre of Wuhan University is briefly reviewed. Attention is first paid on the preparation of silicon and its binary alloys, as well as oxide based functional materials. In addition, the quartz sealed Ag/AgCl reference electrodes suitable for high temperature molten salts are described. Focus is also given to two types of metal based cavity electrodes that are capable of loading micrograms of oxide powders and hence allow fast and reproducible measurements for the electrochemical behaviour of the powders in molten salts. The article finishes by highlighting the concept of "three-phase interline electrochemistry" in conjunction with reporting the preliminary results from the investigation of a simple "thin layer model" for the electrochemical reduction of solid AgCl in aqueous solution and solid SiO_2 in molten salts.

Key words: Molten salt electrochemistry, Silicon, Reference electrode, Cavity electrode, Three-phase interline electrochemistry