

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.04.008

熔盐电解 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合物制备钛硅合金的热力学分析

周忠仁^{1,2}, 张英杰^{1,2}, 华一新¹, 董鹏^{1,2}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093;
2. 锂离子电池及材料国家地方联合工程实验室, 昆明 650093)

摘要:以熔盐电解 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合物制备钛硅合金为研究对象,通过热力学计算,分析了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 在直接电解还原过程中可能的反应路径。结果表明, TiO_2 和 SiO_2 的电脱氧反应倾向于 TiO_2 在单质 Si 基础上电解还原得到 TiSi_2 , 以及 SiO_2 在单质 Ti 基础上得到 Ti_5Si_3 合金。中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 稳定, 较难被还原。增大熔盐中 O^{2-} 的活度有利于降低 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的分解电压。 CaTiO_3 在电脱氧后优先与 Si 反应生成 TiSi_2 , CaSiO_3 在电脱氧后优先与 Ti 反应直接生成 Ti_5Si_3 。

关键词: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; 钛硅合金; 熔盐电解; 热力学计算

中图分类号: TG146.4+14

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2020)04-0051-06

Thermodynamic Analysis of Preparing Titanium-silicon Alloys by Electrolyzing $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Mixture in Molten Salt

ZHOU Zhongren^{1,2}, ZHANG Yingjie^{1,2}, HUA Yixin¹, DONG Peng^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Lithium-ion Batteries and Materials Preparation Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In the present research, the potential reaction routes in the process of electrolyzing $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mixture have been analyzed by the thermodynamic calculations during the preparation of titanium-silicon alloys from $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ in molten salt. The results suggest that the electro-deoxidization of TiO_2 is preferentially reduced on the basis of silicon to form TiSi_2 , and the reduction of SiO_2 is inclined to producing Ti_5Si_3 with the help of Si. The intermediates CaTiO_3 and CaSiO_3 are stable that are hard to be reduced. The increase in the activity of O^{2-} in molten salt is in favor of decreasing the decomposition voltages of CaTiO_3 and CaSiO_3 . As CaTiO_3 is electrolyzed, it is easy to react with Si to form TiSi_2 , and CaSiO_3 reacts directly with Ti to form Ti_5Si_3 , respectively.

Key words: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$; titanium-silicon alloys; molten salt electrolysis; thermodynamic calculation

收稿日期: 2019-10-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804148); 云南省应用基础研究计划项目(2018FD038)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51804148); Provincial Natural Foundation of Yunnan (2017FB085)

作者简介: 周忠仁(1988—), 博士, 讲师, 主要从事新能源材料与冶金电化学制备交叉研究。

通信作者: 华一新(1959—), 博士, 教授, 主要从事复杂有色金属选冶研究。

引用格式: 周忠仁, 张英杰, 华一新, 等. 熔盐电解 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合物制备钛硅合金的热力学分析[J]. 有色金属工程, 2020, 10(4): 51-56.

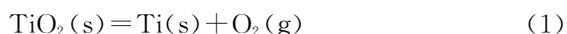
ZHOU Zhongren, ZHANG Yingjie, HUA Yixin, et al. Thermodynamic Analysis of Preparing Titanium-silicon Alloys by Electrolyzing $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Mixture in Molten Salt[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(4): 51-56.

难熔固态金属氧化物熔盐电解 Farth-Fray-Chen Cambridge process (简称“FFC process”)工艺^[1]自提出以来获得了广泛关注。该方法是将难熔氧化物预处理后组装成阴极,以惰性电极如 Pt,非惰性电极如石墨等作为阳极,采用 CaCl_2 系熔盐为电解质,施加一定槽电压后进行电解,最终在阴极获得金属, O^{2-} 溶解在电解质中并迁移至阳极进行放电。采用 CaCl_2 作为电解质是因为含 CaCl_2 组分的熔盐能够溶解 O^{2-} 。在 900 °C 下, CaCl_2 熔盐可以溶解 20% (摩尔百分数) 的 CaO ^[2], 在等摩尔比的 CaCl_2 - NaCl 熔盐中, 可以溶解 16.5 mol% 的 CaO ^[3]。由于 CaO 在熔盐中电离成 Ca^{2+} 和 O^{2-} , 可以把 CaO 的溶解度看成 O^{2-} 在熔盐中的溶解能力。自熔盐电解法提出以来, 科研人员已经合成出单质 Ti ^[4]、Si ^[5-7]、Zr ^[8] 等金属以及 FeTi ^[9]、Nb₃Al ^[10]、TiSi ^[11] 等合金。ZOU 等^[12]通过电解高钛渣制备得到 Ti_5Si_3 合金, 发现在制备 Ti_5Si_3 合金时涉及到多相反应, 电化学还原过程复杂。因此, 本文以 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合物料为原料, 采用熔盐电解法制备钛硅合金, 采用热力学计算分析 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 的电解还原过程, 考察 O^{2-} 在熔盐中的活度对电解反应分解电压的影响规律。

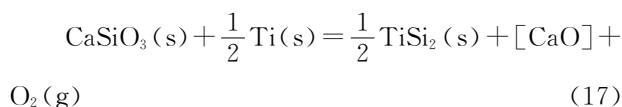
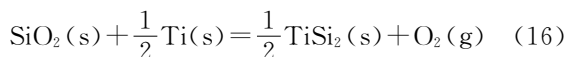
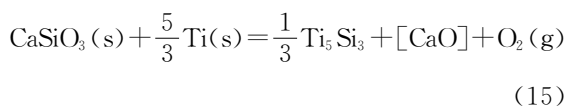
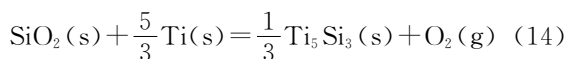
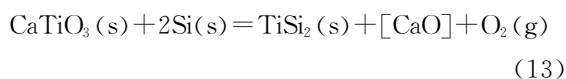
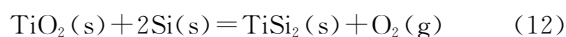
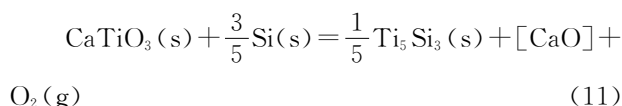
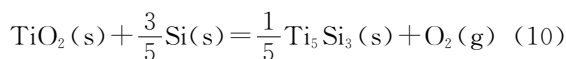
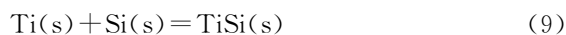
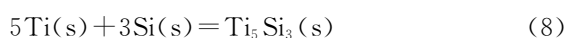
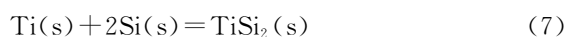
1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 电解反应及热力学计算

熔盐电解 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合氧化物制备钛硅合金的反应过程复杂, 涉及 TiO_2 、 SiO_2 的液-固相电解还原反应以及固-固相钛硅合金化过程。根据文献^[13]报道, TiO_2 在熔盐中的电解是分步进行的, 伴随着中间产物如 CaTiO_3 、 TiO_x ($0 < x < 2$) 的生成。其中, CaTiO_3 是由于当电解质采用 CaCl_2 系熔盐体系时, 熔盐中的 Ca^{2+} 参与 TiO_2 的电解还原而生成。同时, SiO_2 的电解还原亦伴随着中间产物 CaSiO_3 的生成。在进行上述氧化物电解还原热力学计算时, 为简化计算, 假定 TiO_2 、 SiO_2 在电化学还原过程中的中间产物分别为 CaTiO_3 和 CaSiO_3 , 忽略钛、硅低价氧化物的电脱氧反应。在钛硅合金化反应中, 钛硅合金的分子式包括 Ti_5Si_3 、 TiSi 和 TiSi_2 。当阳极采用惰性电极 (如 Pt) 时, 所发生的电极反应如下:

氧化物电脱氧阶段:



钛硅合金化阶段 II:



式中, $[\text{CaO}]$ 指 O^{2-} 和 Ca^{2+} 结合成 CaO 并溶解在熔盐电解质中。

根据热力学数据库和计算软件 HSC 6.0 分别计算了各物质在标准态下反应的 ΔG^θ 和 E^θ 值, 计算温度为 700~900 °C, 步长为 50 °C, 所得数据见表 1。从表 1 可以看出, 在给定温度范围内, CaTiO_3 的生成反应、 CaSiO_3 的生成反应、以及钛硅合金 TiSi 、 Ti_5Si_3 、 TiSi_2 的生成反应吉布斯自由能均为负值, 说明上述反应是自发进行。在 800 °C 下, CaTiO_3 的生成反应吉布斯自由能为 -190.88 kJ/mol, CaSiO_3 的生成反应吉布斯自由能为 -90.94 kJ/mol, 暗示了中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的生成不可避免, 且 CaTiO_3 的生成反应更容易进行。在高温作用下, 电解还原得到的单质 Ti 和 Si 在高温下亦能够自发进行, 且在 800 °C 下, 生成 Ti_5Si_3 合金的反应和 TiSi_2 合金的反应吉布斯自由能较负, 可以推测, 钛硅合金的产物主要包括 Ti_5Si_3 和 TiSi_2 合金。因此, 中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 直接电解脱氧可能发生的反应见式 10~17。

根据电化学反应的标准吉布斯自由能公式(18)可以得到反应的理论分解电压 E^θ ^[14], 各电解反应在 700~900 °C 时理论分解电压计算结果见表 2。

表1 TiO₂/SiO₂ 直接电解还原过程中可能发生的电极反应 ΔG^θ 与温度 $T(700\sim 900\text{ }^\circ\text{C})$ 的关系Table 1 Relationships between ΔG^θ and T during the direct electrolysis of TiO₂/SiO₂

Reaction number	ΔG^θ - T relationships	$\Delta G^\theta/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
		700 $^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$	900 $^\circ\text{C}$
1	$\Delta G^\theta = -0.18T + 891.32$	767.79	750.15	732.48
2	$\Delta G^\theta = -0.014T - 179.27$	-189.48	-190.88	-192.38
3	$\Delta G^\theta = -0.17T + 973.02$	854.13	837.14	820.15
4	$\Delta G^\theta = -0.17T + 856.73$	735.35	717.88	700.66
5	$\Delta G^\theta = 9.6 \times 10^{-4}T - 91.71$	-90.9	-90.94	-90.84
6	$\Delta G^\theta = -0.17T + 947.84$	826.25	808.82	791.5
7	$\Delta G^\theta = 5.76 \times 10^{-3}T - 168.55$	-164.5	-163.96	-163.33
8	$\Delta G^\theta = -0.8 \times 10^{-2}T - 583.05$	-588.86	-589.94	-590.48
9	$\Delta G^\theta = -2.68 \times 10^{-4}T - 129.35$	-129.54	-129.56	-129.49
10	$\Delta G^\theta = -0.18T + 774.71$	650.02	632.16	614.38
11	$\Delta G^\theta = -0.17T + 856.4$	736.36	719.15	702.05
12	$\Delta G^\theta = -0.17T + 722.77$	603.29	586.19	569.14
13	$\Delta G^\theta = -0.16T + 804.46$	689.63	673.18	656.81
14	$\Delta G^\theta = -0.18T + 662.38$	539.06	521.23	503.83
15	$\Delta G^\theta = -0.18T + 753.48$	629.96	612.17	594.68
16	$\Delta G^\theta = -0.17T + 772.45$	653.1	635.9	618.99
17	$\Delta G^\theta = -0.17T + 863.56$	744	726.84	709.84

表2 电解反应在 700~900 $^\circ\text{C}$ 下的理论分解电压Table 2 The decomposition voltage of the electrolytic reactions at 700~900 $^\circ\text{C}$

Reaction number	E^θ/V			
	700~900 °C	700 °C	800 °C	900 °C
1	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln P_{\text{O}_2}$	1.99	1.94	1.90
2	$E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln a_{[\text{CaO}]}$		—	
3	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_{[\text{CaO}]} \cdot P_{\text{O}_2})$	2.21	2.17	2.12
4	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln P_{\text{O}_2}$	1.9	1.86	1.82
5	$E^\theta + \frac{RT}{zF} \ln a_{[\text{CaO}]}$		—	
6	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_{[\text{CaO}]} \cdot P_{\text{O}_2})$	2.14	2.1	2.05
10	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln P_{\text{O}_2}$	1.68	1.64	1.59
11	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_{[\text{CaO}]} \cdot P_{\text{O}_2})$	1.91	1.86	1.82
12	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln P_{\text{O}_2}$	1.56	1.52	1.47
13	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_{[\text{CaO}]} \cdot P_{\text{O}_2})$	1.79	1.74	1.7
14	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln P_{\text{O}_2}$	1.4	1.35	1.3
15	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_{[\text{CaO}]} \cdot P_{\text{O}_2})$	1.63	1.58	1.54
16	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln P_{\text{O}_2}$	1.69	1.65	1.6
17	$E^\theta - \frac{RT}{zF} \ln(a_{[\text{CaO}]} \cdot P_{\text{O}_2})$	1.93	1.88	1.84

$$\Delta G^\theta = -zFE^\theta \quad (18)$$

式中, ΔG^θ —标准吉布斯自由能, kJ/mol ; z —电子化学计量数; F —法拉第常数, 96485 C/mol 。值得指出的是, 电极反应 2、5 和 7~10 的标准吉布斯自由能在 700~900 $^\circ\text{C}$ 内为负值, 说明上述反应可自发进行, 不计算理论分解电压。另外, 为方便计算 O^{2-} 在石墨阳极放电的理论电压值, 在计算过程中将溶解在熔盐中的 O^{2-} 以 $[\text{CaO}]$ 形式表示。

由表 2 可知, 各反应的分解电压随着温度的升高而降低, 当采用恒槽压电解时, 分解电压的降低导致各反应的驱动力增强, 反应更容易正向进行, 有利于氧化物的电解还原。

2 结果与讨论

2.1 各反应吉布斯自由能对比分析

利用 Origin 软件对计算值进行线性拟合, 得到 ΔG^θ 与温度 T 的关系, 如图 1 所示。根据各反应的直线位置关系, 可以推测各反应电化学还原过程的难易程度。在图 1 中位置靠下部分, 反应的吉布斯自由能较负, 暗示了反应较易进行; 在图中位置靠上区域, 反应较难以进行, 需要施加一定的过电位, 才能实现氧化物的脱氧。在电解初期, 主要发生的是 TiO_2 、 SiO_2 的电解脱氧、 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的生成及其后续电解过程。在图 2 中位置最高的反应组分别为 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的一步电解还原反应。上述两个反应吉布斯自由能最大, 而位置靠下的反应,

即由 TiO_2 一步电解还原成单质 Ti , SiO_2 还原成单质 Si , 其吉布斯自由能较负, 暗示了中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的生成不利于 TiO_2 和 SiO_2 的直接电解脱氧, 增加了反应的能耗。

在阴极电脱氧后期主要发生的是中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的电脱氧以及钛硅的合金化反应。首先, 当钛硅合金组分是 Ti_5Si_3 时, 反应 8、10、11、14 和 15 的位置从低到高的顺序依次是: SiO_2 在金属 Ti 基础上电解脱氧并生成 Ti_5Si_3 的反应, CaSiO_3 在金属 Ti 存在情况下电脱氧合成 Ti_5Si_3 的反应, TiO_2 在 Si 存在情况下得到 Ti_5Si_3 的反应, CaTiO_3 在 Si 基础上得到 Ti_5Si_3 的反应, 说明 SiO_2 、 CaSiO_3 在单质 Ti 存在条件下更容易电解脱氧并生成 Ti_5Si_3 合金。其次, 当钛硅合金组分是 TiSi_2 时, 根据反应 12、13、16 和 17 的位置从低到高的顺序依次是: TiO_2 在单质 Si 基础上电脱氧得到 TiSi_2 的反应, SiO_2 在单质 Ti 存在情况下得到 TiSi_2 的反应, CaTiO_3 电脱氧并直接和单质 Si 进行合金化反应, 以及 CaSiO_3 电脱氧并和单质 Ti 进行合金化反应, 说明 TiO_2 和 SiO_2 分别在单质 Si 和 Ti 存在条件下直接电解并合金化生成 TiSi_2 的反应更易进行。

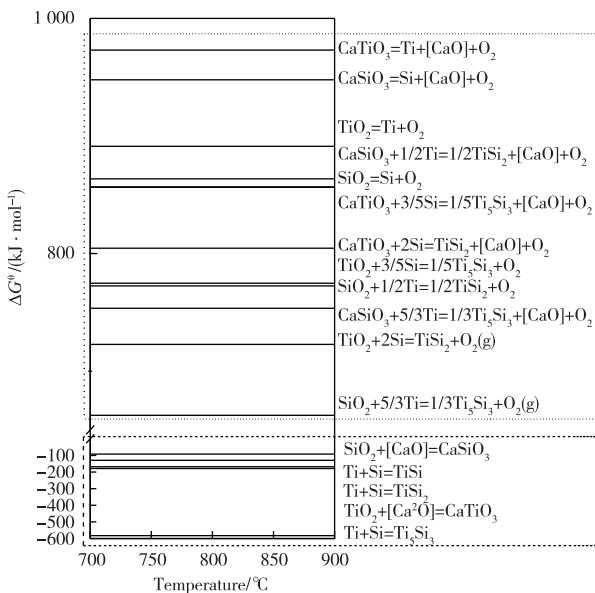


图 1 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合氧化物直接还原过程中可能发生电极反应的 ΔG 随温度 T 变化图

Fig. 1 Changes of ΔG of the potential reactions with the temperature during the direct electrolysis of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

2.2 熔盐中 $a_{[\text{CaO}]}$ 对反应理论分解电压的影响

在熔盐电解 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合物过程中, 从阴极氧

化物晶格中脱离的 O^{2-} 溶解在熔盐中, 随后迁移至惰性阳极进行放电。因此, O^{2-} 在熔盐中的传输对于电极反应进度影响显著。为探明 O^{2-} 的活度对电极反应分解电压的影响, 假定表 2 中阳极气体 O_2 的分压为 e^{-1} , 在电解温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 各反应的分解电压与 $a_{[\text{CaO}]}$ 的关系见表 3。从表 3 可知, 在给定条件下, CaTiO_3 、 CaSiO_3 的分解电压与 $\ln a_{[\text{CaO}]}$ 呈现出线性关系: 随着 $\ln a_{[\text{CaO}]}$ 的增加, 反应的分解电压降低。 TiO_2 、 SiO_2 的电脱氧反应与 $\ln a_{[\text{CaO}]}$ 无关联性。采用 Origin 作图, 对比分析表 3 中的数据, 如图 2 所示。结合图 2 中直线的位置关系, 能够判断出各反应分解电压的大小, 进而推测出反应的先后顺序。从图 2 中可以看出, SiO_2 在金属 Ti 基础上电解还原得到 Ti_5Si_3 的反应分解电压最低, 说明反应最容易进行, 且该反应分解电压在给定温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 P_{O_2} 为 e^{-1} 时为 1.373 V , 其次是 TiO_2 在单质 Si 基础上电脱氧生成 TiSi_2 的反应, 分解电压为 1.543 V 。上述反应与 $a_{[\text{CaO}]}$ 无关。图 2 中位置最高的是 CaTiO_3 的电解反应, 以及 CaSiO_3 的电解反应, 说明 CaTiO_3 和 CaSiO_3 一步电解生成相应单质 Ti 和 Si 的反应较难进行。相反, 当 CaSiO_3 在金属 Ti 基础上电解生成 Ti_5Si_3 的反应以及 CaTiO_3 在 Si 存在条件下电解生成 TiSi_2 的反应位置较低, 说明上述反应更易进行。因此, CaSiO_3 和 CaTiO_3 的电解路线分别为: CaSiO_3 在电脱氧后与金属 Ti 直接反应, 优先生成 Ti_5Si_3 ; CaTiO_3 在电脱氧后与 Si 直接反应, 优先生成 TiSi_2 。

表 3 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 P_{O_2} 为 e^{-1} 条件下反应的分解电压与 $a_{[\text{CaO}]}$ 的关系

Table 3 Relationship between the decomposition voltage and $a_{[\text{CaO}]}$ at $800\text{ }^\circ\text{C}$ as the P_{O_2} is e^{-1}

Reaction number	E/V
1	1.963
3	$2.193-0.023\ln a_{[\text{CaO}]}$
4	1.883
6	$2.123-0.023\ln a_{[\text{CaO}]}$
10	1.663
11	$1.883-0.023\ln a_{[\text{CaO}]}$
12	1.543
13	$1.763-0.023\ln a_{[\text{CaO}]}$
14	1.373
15	$1.603-0.023\ln a_{[\text{CaO}]}$
16	1.673
17	$1.903-0.023\ln a_{[\text{CaO}]}$

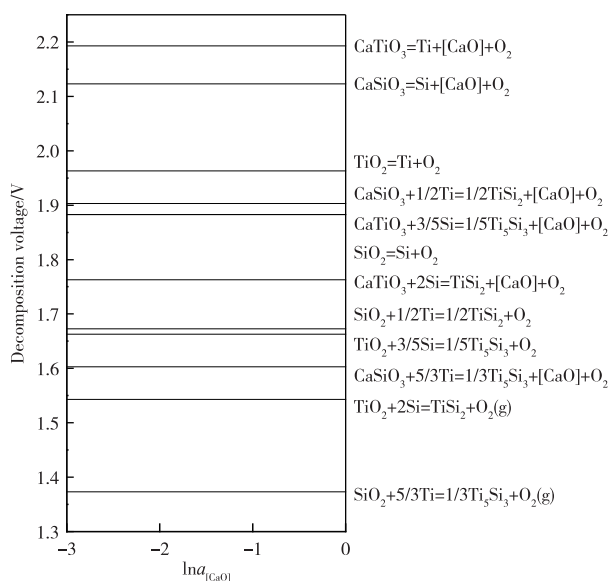


图2 温度 800 °C, P_{O_2} 为 e^{-1} 时电解反应分解电压与 $\ln a_{[\text{CaO}]}$ 关系图

Fig. 2 Relationship between the decomposition voltage and $\ln a_{[\text{CaO}]}$ at 800 °C as the P_{O_2} is e^{-1}

3 结论

1) 热力学计算分析结果表明,熔盐中 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合物以及中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 在直接电解还原过程中的反应过程为:在电解初期,发生的反应包括 TiO_2 和 SiO_2 的电解脱氧以及生成中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 ,且 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的生成在热力学上自发进行;在电解后期,主要经历了中间产物 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的电脱氧以及钛硅的合金化反应,且在金属 Ti 基础上 SiO_2 电解还原生成 Ti_5Si_3 的反应和 TiO_2 在单质 Si 基础上电解还原生成 TiSi_2 的反应更容易进行。

2) 熔盐中 $a_{[\text{CaO}]}$ 的增大有利于降低 CaTiO_3 和 CaSiO_3 的分解电压,促进电解反应的正向进行。

3) CaTiO_3 电解后与单质 Si 反应,优先生成 TiSi_2 。 CaSiO_3 电解后与单质 Ti 反应,优先生成 Ti_5Si_3 。

参考文献:

[1] CHEN G Z, FRAY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407:361-364.
[2] WENZ D A, JOHNSON I, WOLSON R D. CaCl_2 -rich region of the CaCl_2 - CaF_2 - CaO system[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1969, 14(2): 250-252.

[3] FREIDINA E B, FRAY D J. Study of the ternary system CaCl_2 - NaCl - CaO by DSC[J]. Thermochemical Acta, 2000, 356(1): 97-100.
[4] ABDELKADER A M, KILBY K T, COX A, et al. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(5): 2863-2886.
[5] CAI J, LUO X T, LU C H, et al. Purification of metallurgical grade silicon by electro refining in molten salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 3103-3107.
[6] 周忠仁, 张英杰, 华一新, 等. 熔盐电解法制备硅纳米线及其生长过程研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(3): 28-31.
ZHOU Zhongren, ZHANG Yingjie, HUA Yixin, et al. Study on the micro-structural growth of silicon nanowire prepared by molten salt electrolysis[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(3): 28-31.
[7] 周忠仁, 张英杰, 华一新, 等. CaCl_2 - NaCl 熔盐对电解 SiO_2 制备 Si 纳米线的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 70-74.
ZHOU Zhongren, ZHANG Yingjie, HUA Yixin, et al. Study on the influence of CaCl_2 - NaCl molten salt on the preparation of silicon nanowire via the electrolysis of SiO_2 [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2019(11): 70-74.
[8] MOHANDAS K S, FRAY D J. Electrochemical deoxidation of solid zirconium dioxide in molten calcium chloride[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2009, 40(5): 685-99.
[9] ZHOU Z R, HUA Y X, XU C Y, et al. Synthesis of micro-FeTi powders by direct electrochemical reduction of ilmenite in CaCl_2 - NaCl molten salt[J]. Ionics, 2017, 23(1): 213-221.
[10] ZHU H, SADOWAY D R. Synthesis of nanoscale particles of Ta and Nb_3Al by homogeneous reduction in liquid ammonia[J]. Journal of Materials Research, 2011, 16(9): 2544-2549.
[11] 周忠仁, 张英杰, 华一新, 等. 熔盐电解 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 制备硅钛合金的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(1): 36-39.
ZHOU Zhongren, ZHANG Yingjie, HUA Yixin, et al. Study on the electrochemical preparation of silicon-titanium alloy from $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ in molten salt[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(1): 36-39.
[12] ZOU X, LU X, ZHOU Z, et al. Electrochemical extraction of Ti_5Si_3 silicide from multicomponent

- Ti/Si-containing metal oxide compounds in molten salt[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (20): 7421-7430.
- [13] SCHWANDT C, ALEXANDER D T L, FRAY D J. The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (14): 3819-3829.
- [14] 周忠仁. 熔盐电解还原钛铁矿制备钛铁合金的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2016.
- ZHOU Zhongren. Study on the preparation of ferrotitanium alloys by the electrolysis of ilmenite in molten salt [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.

(上接第 50 页, Continued from P50)

- WANG Heng, LI Yubiao, LI Zhiming, et al. Kinetics and mechanisms of molybdenite oxidation and leaching by sodium chlorite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):145-148.
- [16] 刘志雄. 氨性溶液中含铜矿物浸出动力学及氧化铜/锌矿浸出工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2012.
- LIU Zhixiong. Study on the leaching kinetics of copper ores and the leaching of oxidized copper/zinc ores in the ammoniacal solution [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [17] ROY S, SARKAR S, DATTA A, et al. Importance of mineralogy and reaction kinetics for selecting leaching methods of copper from copper smelter slag[J]. Separation Science and Technology, 2016, 51 (1): 135-146.
- [18] 王瑞祥, 赵鑫, 李棉, 等. 铜冶炼炉渣浮选尾矿的硫酸浸出及动力学研究[J]. 金属矿山, 2017(12):189-193.
- WANG Ruixiang, ZHAO Xin, LI Mian, et al. Sulfuric acid leaching and kinetics of flotation tailings from copper smelting slag[J]. Metal Mine, 2017(12):189-193.