doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.03.011

SiO₂熔盐电解制备单质 Si 过程热力学分析

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: 熔盐电解 SiO₂制备单质 Si 过程中,电解温度、气体分压对 SiO₂的电解还原反应具有显著影响。热力学计算结果表明,在阴极电脱氧过程中 SiO₂的稳定性差,容易被电解还原生成单质 Si,而中间产物 CaSiO₃稳定性好,其进一步电解还原相对困难。升高温度有利于降低 SiO₂和 CaSiO₃的电脱氧反应的吉布斯自由能和分解电压。当以石墨为阳极时,气体组成包括 CO和 CO₂,且各电解反应的分解电压随着气体分压的增大而降低,有利于电解反应的正向进行。 关键词:SiO₂;熔盐电解;温度;气体分压;热力学计算

中图分类号:TQ127.2 文献标志码:A 文章编号:1005-7854(2020)03-0053-05

Thermodynamic analysis of preparing silicon from SiO₂ by molten salt electrolysis

ZHOU Zhong-ren^{1,2} ZHANG Ying-jie^{1,2} HUA Yi-xin¹ DONG Peng^{1,2}

Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
 National and Local Joint Engineering Laboratory for Lithium-ion Batteries and Materials Preparation Technology,

Kunming 650093, China)

Abstract: During the preparation of metallic silicon by the molten salt electrolysis of SiO₂, the electrolytic temperature and the gaseous pressure affect the electrochemical reduction of SiO₂ significantly. According to the thermodynamic calculation, in the cathodic electro-deoxidization process, SiO₂ is more easily electrolyzed to the formation of metallic Si due to the worse stability in molten salt. Otherwise, the stability of CaSiO₃ is better, resulting in the more difficulty for the reduction. The increase of electrolytic temperature is good for the decrease in the Gibbs free energy and the decomposition voltage of the electro-deoxidization reactions of SiO₂ and CaSiO₃. The anodic gas is composed of CO and CO₂ as graphite is chosen as the anode. The decomposition voltage of each reaction is decreased with the increase of the gaseous pressure, resulting in the positive process of the electrolytic reactions.

Key words: SiO₂; molten-salt electrolysis; temperature; gaseous pressure; thermodynamic calculation

难熔固态金属氧化物熔盐电解 Farth-Fray-Chen Cambridge process(the FFC process)工艺^[1] 是一种将高温冶金技术和熔盐电解物理化学相组合 的现代金属冶炼工艺,其技术核心是将固态氧化物 作为电解阴极,在温度低于金属熔点、槽电压低于 熔盐分解电压下进行电解,阴极固态金属氧化物能 够被电解还原,而从氧化物晶格中脱离的氧离子溶 解在熔盐中并扩散至阳极进行放电,阴极得到氧含 量极低的金属。现阶段制备的难熔金属包括 Ti^[2]、 Zr^[3]、Si^[4]等。YASUDA 等^[5]报道了直接电化学 还原 SiO₂ 制备非金属 Si 的研究。杨娟玉等^[6]在 CaCl₂熔盐中电解 SiO₂制备得到了 200~500 nm 的

收稿日期:2019-10-18

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)

第一作者:周忠仁,博士,主要从事新能源材料与冶金电化学制备交叉研究。E-mail: zhouzhongrenkm@163.com
 通信作者:华一新,教授; E-mail: 840559281@qq.com

纳米尺寸 Si 线和尺寸在 60~100 nm 的 Si 球形颗 粒。上述研究证实熔盐电解 SiO₂制备单质 Si 是可 行的。现阶段有关 SiO₂ 的电脱氧反应进程和反应 速率的影响机制报道较少。王淑兰等^[7]通过研究 SiO₂电脱氧反应的交流阻抗谱发现,其还原经过两 步过程,电脱氧反应的速度控制步骤是电荷传递过 程。对于电解参数如电解温度、还原气氛等对 SiO₂电解脱氧反应动力学以及电解还原路径的影响 规律仍需进行深入分析。因此,本文结合热力学计 算对 SiO₂的还原历程进行计算分析,从热力学角 度考察电解温度、气体气氛等参数对 SiO₂以及中 间产物 CaSiO₃电脱氧反应的影响规律,为熔盐电 解 SiO₂制备单质 Si 提供理论指导。

1 电解反应及热力学计算

根据相关文献^[8•9]报道,在熔盐电解 SiO₂反应 过程中,分别以 SiO₂作为阴极,石墨作为阳极, CaCl₂熔盐为电解质,在通电情况下,SiO₂的直接 电解 还 原 是 分 步 进 行,并伴随着中间产物如 CaSiO₃的生成^[10]。SiO₂电解过程中可能发生的电 极反应如公式(1)~(7)所示。值得指出的是,当 SiO₂在阴极电脱氧还原成单质 Si 后,部分从 SiO₂ 晶格中游离出的 O²⁻和来自熔盐中的 Ca²⁺(分子式 用 [CaO] 来表示^[11])会与 SiO₂反应生成中间产物 CaSiO₃, CaSiO₃则继续被电解还原成单质 Si。从 阴极释放出的 O²⁻通过熔盐迁移至阳极进行放电, 当阳极采用石墨时,阳极气体包括 CO 和 CO₂。整 个电极反应方程式见式(1)~(7)。

当阳极气体为 CO 时:

 $SiO_{2}(s) + 2C(s) = Si(s) + 2CO(g)$ (1) $SiO_{2}(s) + \lceil CaO \rceil = CaSiO_{3}(s)$ (2) 冶

 $CaSiO_3(s) + 2C(s) = Si(s) + [CaO] + 2CO(g)$ (3)

[CaO] + C(s) = [Ca] + CO(g)(4)

式中, [CaO] 指 O²⁻和 Ca²⁺结合成 CaO 并溶 解在熔盐电解质中; [Ca] 指金属 Ca 溶解在熔盐 电解质中。

当阳极气体为 CO2 时:

$$SiO_2(s) + C(s) = Si(s) + CO_2(g)$$
 (5)

$$CaSiO_3(s) + C(s) = Si(s) + [CaO] + CO_2(g)$$

$$[\operatorname{CaO}] + \frac{1}{2}\operatorname{C}(s) = [\operatorname{Ca}] + \frac{1}{2}\operatorname{CO}_{2}(g) \qquad (7)$$

根据热力学数据库和计算软件 HSC6.0,分别计 算了各物质在标准态下,电解温度为 800~1 000 ℃时 各反应的 ΔG° 和 E° 值,计算温度范围为 800~ 1 000 ℃,步长为 50 ℃,所得数据见表 1。利用 Origin 软件对计算值进行线性拟合,得到 ΔG° 与温 度 T 的关系,如图 2 所示。



图 1 SiO₂ 直接还原过程中可能发生电极反应的 $\Delta G^{\circ} - T$ 关系图

Fig. 1 $\Delta G^{\theta} - T$ relationships of potential electrode reaction during SiO₂ direct reduction process

	表 1	电解温度不同时对应各电极反应的 ∆0	7 (直
--	-----	--------------------	------------	---

Table 1 ΔG values of each electrode reaction with different electrolysis temperatures $/(k_J \cdot mol$						
反应序号	$\Delta G^{ heta} = T$	温度/℃				
及应用了		800	900	1 000		
1	-0.348T + 582.58	304.14	269.40	234.86		
2	8. $43 \times 10^{-4} T - 91. 61$	-90.94	-90.84	-90.78		
3	-0.348T+674	395.16	360.32	325.69		
4	-0.2T+473.4	316.13	296.41	276.40		
5	-0.17T + 460.81	321.75	304.43	287.20		
6	-0.17T + 552.1	412.69	395.28	377.98		
7	-0.11T + 412.44	324.90	313.89	302.55		

根据标准吉布斯自由能 ΔG[°] 与理论分解电压 E[°] 的关系(式 8)可以计算各反应发生时的理论分解 电压^[12]。各反应在温度为 800~1 000 ℃内的理论 分解电压见表 2。

	Table 2 The theore	tical decomposition voltage of reactions at 800	~ 1000 C		/ V
反应式 —		Е		$E^{ heta}$	
	800~900	900	800	900	1 000
1	$E^ heta - rac{\mathrm{R}T}{\mathrm{z}\mathrm{F}}\mathrm{ln}P^2_\mathrm{CO}$	0.7 $-$ 0.05 ln $P_{\rm CO}$	0.79	0.7	0.61
2	$E^ heta+rac{\mathrm{R}T}{\mathrm{zF}}\mathrm{ln}a_{ extsf{CaO}}$	—	_		_
3	$E^{\theta} - rac{\mathrm{R}T}{\mathrm{zF}} \ln(a_{[CaO]} \cdot P_{\mathrm{CO}}^2)$	0.93 $-$ 0.025 ln $a_{[CaO]}$ $-$ 0.05 ln P_{CO}	1.02	0.93	0.84
4	$E^{\theta} - \frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{zF}} \ln(\frac{a_{\mathrm{[Ca]}}}{a_{\mathrm{[CaO]}}} \bullet P_{\mathrm{CO}})$	1.54-0.05 ln $\frac{a_{[Ca]}}{a_{[CaO]}}$ = 0.05 ln P_{CO}	1.64	1.54	1.43
5	$E^{ heta} = rac{\mathrm{R}T}{\mathrm{zF}}\mathrm{ln}P_{\mathrm{CO}_2}$	0.79 $-$ 0.025 ln $P_{\rm CO_2}$	0.83	0.79	0.74
6	$E^{ heta} - rac{\mathrm{R}T}{\mathrm{zF}} \mathrm{ln}(a_{[\mathrm{CaO}]} \bullet P_{\mathrm{CO}_2})$	1.02–0.025 $\ln a_{[CaO]}$ –0.025 $\ln P_{CO_2}$	1.07	1.02	0.98
7	$E^{ heta} - rac{\mathrm{R}T}{\mathrm{zF}} \mathrm{ln}(rac{a_{ ext{Ca}}}{a_{ ext{Ca}}} ullet P^{0}_{\mathrm{CO}_2})$	1. 63 - 0. 05 $\ln \frac{a_{[Ca]}}{a_{[Ca0]}}$ - 0. 025 $\ln P_{\rm CO_2}$	1.68	1.63	1.57

(8)

表 2 800~1 000 ℃**下反应的理论分解电**压

 $\Delta G^{\theta} = -z \mathbf{F} E^{\theta}$

式中, *\Delta G*^{\eta} 一电极反应的标准吉布斯自由能 变, kJ/mol; z—电极反应电子的化学计量数; F-法拉第常数, 96 485 C/mol。由于 CaO 和 SiO₂ 生成 CaSiO₃反应 2 的吉布斯自由能在 800~1 000 ℃ 内为负值,说明该反应会自发进行,不计算其理论 分解电压。另外,为方便计算 O² 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 O² 以 [CaO] 形式表示。CaO 的电解反应通过反 应式(4)和式(7)进行。根据文献报道,在两电极体 系中,当CaO分解后,在阴极会沉积出金属Ca, 暗示了来自熔盐中的 Ca²⁺参与阴极氧化物的还原 过程[13]。

2 结果与讨论

2.1 温度对反应吉布斯自由能的影响

从图 1 可以看出,在 800~1 000 ℃内, SiO₂ 和 CaSiO₃的电脱氧反应(反应 1、3、5、6),以及 阳极气体 CO、CO₂ 的生成反应(反应 4、7)) 吉布 斯自由能 ΔG[®] 为正值,说明此类反应过程需要通 过施加一定的过电位才能进行分解,且中间产物 CaSiO₃电解反应(反应3和6)吉布斯自由能比SiO₂ 的电解反应吉布斯自由能(反应1和5))更正,在 通电情况下, CaSiO₃相对难以被电解还原。从图 1 中还可以看出, SiO₂及中间产物 CaSiO₃电解反应 吉布斯自由能均随着温度的升高而逐渐减小,说明 阴极氧化物被电解还原的趋势随着温度的升高而增 强。SiO₂直接电解还原的反应(反应1、5)吉布斯 自由能最小,说明此反应组比中间产物 CaSiO₃的

直接电解还原反应(反应3、6)更加容易进行,而 CaSiO₃的生成不利于 SiO₂的直接电脱氧,增加了 阴极的能耗。

从图 1 各电解还原反应的直线位置可以看出 SiO₂及中间产物 CaSiO₃在 800~1 000 ℃内的电化 学还原难易程度。由于 SiO₂ 与熔盐中的 O²⁻、Ca²⁺ 合成 CaSiO₃ 反应 2 的吉布斯自由能负于位置更高 的 SiO₂电解还原反应生成单质 Si 的反应 1 的吉布 斯自由能,说明在同一电解环境下,CaSiO₃的生 成不可避免。同时,SiO2电还原反应1和5的位置 低于 CaSiO₃的电还原反应 3 和 6 的位置,说明在 通电情况下,SiO2的稳定性差,能够容易电解还原 生成单质 Si。

2.2 温度对反应理论分解电压的影响

从各反应在不同温度下的理论分解电压值 可以看出,各反应的理论分解电压均随着温度 的升高而降低,说明升高温度有利于各电解反 应的进行,该结论与吉布斯自由能计算结果-致。同时, [CaO] (Ca²⁺和 O²⁻) 电脱氧生成 CO、 CO₂的应4和7的理论分解电压最高(900℃下分别 为1.54、1.63 V),其次是CaSiO3通过反应3和6 进行电脱氧生成单质 Si 和 CO、CO₂(900 ℃下的理 论分解电压分别为 0.93、1.02 V),最低的则是 SiO₂通过反应1和5生成单质Si和CO、CO₂(900℃ 下理论分解电压分别为 0.7、0.9 V),可以推测出 电极反应难易顺序为 SiO₂最容易、其次是 CaSiO₃, 最难的则是 CaO 的分解, 即 O² 在石墨阳极的 放电。

• 56 •

2.3 气体分压的影响

根据表 2 的计算过程,为研究阳极气体分压对 反应分解电压的影响,假定溶解在熔盐中的 [CaO] 和金属 [Ca] 的活度关系为: $a_{[CaO]} = a_{[Ca]} = e^{-1}$, 电解温度为 900 °C,得到分解电压与 CO、CO₂分 压之间的关系,如图 2(a)和(b)所示。结合表 2 和图 2 可以看出,气体成分以及分压对电解反应各有影 响。当阳极气体为 CO 时,SiO₂、CaSiO₃、CaO 的 分解电压(如 900 °C下分别为 0.7、0.93、1.54 V)均 略低于阳极气体为 CO₂时各氧化物的分解电压(如 900 ℃下分别为 0.79、1.02、1.63 V)。当改变气体分压值,从图 2 中可以看出,分解电压与气体分压的对数 lnPco和 lnPco2之间呈现出线性关系,随着气体分压对数值的增大,各反应的分解电压略微降低。以反应 1 为例,在 900 ℃下,当 lnPco 为一1时,反应的分解电压为 0.75 V,当提升 lnPco 至 0 时,反应的分解电压降低至 0.7 V,暗示了阳极气体 CO、CO2 分压的升高将能够降低各电解反应的分解电压,使得各反应的过电压增大,导致氧化物电脱氧反应速度加快。



图 2 电解反应分解电压与气体分压之间的关系

Fig. 2 Relationships between the decomposition voltage and the pressure

3 结论

1) 升高温度能够降低 SiO₂和 CaSiO₃的电脱氧 反应吉布斯自由能和反应的理论分解电压,促进电 解反应的进行。

2) SiO₂的稳定性较差,在熔盐中能够容易电 解还原生成单质 Si。中间产物 CaSiO₃的生成不利 于 SiO₂的电解还原反应。

3) 增大阳极气体 CO、CO₂分压可以降低反应的分解电压,提高反应驱动力,加快电解反应的持续进行。

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] ABDELKADER A M, KILBY K T, COX A, FRAY D J. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides [J]. Chemical Reviews, 2013, 113 (5):

2863-2886.

- [3] 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): 685-699.
- [4] DONG Y F, SLADE T, STOLT M J, et al. Lowtemperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO₃ [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(46): 14453-14457.
- [5] YASUDA K, NOHIRA T, AMEZAWA K, et al. Mechanism of direct electrolytic reduction of solid SiO₂ to Si in molten CaCl₂ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): 69-74.
- [6] 杨娟玉,卢世刚,丁海洋,等. 熔盐电解法制备硅纳
 米线的过程机理[J]. 无机化学学报,2010,26(10):
 1837-1843.
 YANG J Y, LU S G, DING H Y, et al. Process

mechanism of silicon nanowires preparation by electrolytic method in molten salt [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26 (10): 1837-1843.

- [7] 王淑兰,张华,庄立军.二氧化硅电脱氧反应的交流阻抗谱[J].东北大学学报(自然科学版),2007,28(4):537-540.
 WANG S L, ZHANG H, ZHUANG L J. AC
 - impedance spectrum of electro-deoxidation reaction of silicon dioxide [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2007, 28 (4): 537-540.
- [8] JIN X, GAO P, WANG D, et al. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(6): 733-736.
- [9] XIAO W, JIN X, DENG Y, et al. Electrochemically driven three-phase interlines into insulator compounds: electro-reduction of solid SiO₂ in molten CaCl₂ [J]. ChemPhysChem, 2006, 7(8): 1750-1758.
- [10] XIAO W, WANG X, YIN H, et al. Verification and implications of the dissolution-electrodeposition

(上接第11页)

联合支护机理研究[J]. 有色矿冶, 2019, 35(5): 6-10.

ZHOU G J, HE Y. Research on combined supporting mechanism of fractured rock mass based on FLAC^{3D} numerical simulation [J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2019, 35(5): 6-10.

[12] 何忠明,彭振斌,曹平,等. 双层空区开挖顶板稳

(上接第 35 页)

- [12] 陈京玉,康维刚,谢建平,等. 一种浓密溢流水循 环活性炭吸附系统: CN208440683U [P]. 2019-01-29.
 CHEN J Y, KANG W G, XIE J P, et al. One activated charcoal cyclic adsorption system of thickening overflow water: CN208440683U [P]. 2019-01-29.
- [13] 黄征东. 夹皮沟矿业公司选冶工艺优化改造[J]. 黄金, 2017, 38(5): 62-64.
 HUANG Z D. Optimization and renovation of oredressing and metallurgical processes in Jiapigou mining company[J]. Gold, 2017, 38(5): 62-64.
- [14] 范保建, 佐太东. 氰化炭浆工艺浓密回水活性炭吸附生产实践[J]. 黄金, 2016, 37(11): 55-57.

process during the electro-reduction of solid silica in molten CaCl₂ [J]. Rsc Advances, 2012, 2(19): 7588-7593.

- [11] CHENGZ. The FFC Cambridge process and its relevance to valorisation of ilmenite and titanium-rich slag[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2015, 124(2): 96-105.
- [12] 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 Z R. Study on the preparation of ferrotitanium alloys by the electrolysis of ilmenite in molten salt [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [13] ZHOUZR, ZHANGYJ, HUAYX, et al. Verification of the electro-decomposition of the CaO component in equimolar CaCl₂-NaCl molten salt during the direct electrolysis of ilmenite in a twoterminal chamber [J]. Electrochimica Acta, 2018, 271: 490-497.

定性的 FLAC^{3D}数值分析[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(4): 1066-1071.

HE Z M, PENG Z B, CAO P, et al. Numerical analysis for roof stability of double gob area after excavation by FLAC^{3D}[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2009, 40(4): 1066-1071.

FAN B J, ZUO T D. Production practice of activated carbon adsorption in thickened backwater from CIP process[J]. Gold, 2016, 37(11): 55-57.

- [15] 黄玉金. 某金矿炭浆厂浸金加药点(氰化钠)位置初 探[J]. 新疆有色金属,2005(增刊2):25-28.
 HUANG Y J. Preliminary study on the leaching reagent(sodium cyanide)location in CIP plant of one gold mining[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2005(S2): 25-28.
- [16] 姜传俊. 金氰化过程中氰化钠添加地点的调整实 践[J]. 新疆有色金属, 2006(2): 26-27.
 JIANG C J. Adjustment practice of adding place of sodium cyanide in the cyanidation process of gold[J].
 Xinjiang Nonferrous Metals, 2006(2): 26-27.