

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2020.116

CaCl₂的水解反应对固态 SiO₂ 显微特征的影响

高运明, 黄振彪, 何林, 李光强

(武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 利用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)等手段,并结合热力学理论计算,研究了浸泡在1 173 K 温度下脱水不完全的 CaCl₂ 熔盐中的固态 SiO₂ 圆柱样显微特征变化及其原因,初步分析了 CaCl₂ 盐的水解反应对固态 SiO₂ 电解特性的影响。结果表明,未严格脱水操作的 CaCl₂ 盐很容易高温水解,生成的 CaO 在熔体中的活度只要不低于 0.001,即可与 SiO₂ 逐级形成 CaO·SiO₂ (CS)、3CaO·2SiO₂ (C₃S₂) 和 2CaO·SiO₂ (C₂S) 等多种硅酸盐,导致圆柱体外表面的形貌、结构发生较大变化;圆柱体内部渗透进入的熔盐中 CaO 含量低,形貌变化较小。外表面硅酸盐层的存在使仅内置阴极集流体的固态 SiO₂ 圆柱体电解还原速度减慢和难度增加。

关键词: CaCl₂; 固态 SiO₂; 水解反应; 显微特征; Si; 熔盐电解

中图分类号: TF801.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2021)10-055-11

Effect of CaCl₂ hydrolysis on micro-characteristics of solid SiO₂

GAO Yunming, HUANG Zhenbiao, HE Lin, LI Guangqiang

(Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China)

Abstract: By using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), combined with thermodynamic theory calculation, the changes of the microstructure characteristics of solid SiO₂ cylinders immersed in CaCl₂ melt with incomplete dehydration at 1 173 K and their causes were studied. The effect of hydrolysis reaction of CaCl₂ salt on electrolysis characteristics of the solid SiO₂ was preliminarily analyzed. The results show that the CaCl₂ salt without strict dehydration operation is easy to hydrolyze at high temperatures. As long as the activity of the generated CaO in the melt is not less than 0.001, it can react with the SiO₂ to form a variety of silicates, such as monocalcium silicate (CS), tricalcium disilicate (C₃S₂) and dicalcium silicate (C₂S), step by step, which leads to a large change in the morphology and structure of the surface of the SiO₂ cylinder; the internal morphology changes little because of the low CaO content in the melt penetrated into the SiO₂ cylinder. The silicate layer on the surface may slow down the reaction rate and increase the difficulty of the reduction in the solid SiO₂ cylinder with only built-in cathode current collector.

Keywords: calcium chloride; solid SiO₂; hydrolysis; microstructure; Si; molten salt electrolysis

收稿日期:2020-07-28 网络出版日期:2020-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(No.51174148)。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.51174148).

作者简介:高运明(1969—),男,教授,主要研究方向是冶金电化学,(E-mail)gaoyunming@wust.edu.cn。

本世纪初 FFC 剑桥工艺的提出^[1],引发了人们对熔盐中电解固态 SiO₂制备 Si 的持续兴趣^[2-5]。目前电解制备 Si 的研究不仅着重于提高 Si 的纯度和产率^[5-9],而且也聚焦电化学还原机理以及对产物 Si 形貌、结构等的可控^[8-13]。由于高温下固态 SiO₂不导电,一般认为 SiO₂只能在导电集流体-固态 SiO₂阴极-熔盐的三相界面(3PI)处开始还原反应^[14-15],生成的 Si 核具有导电性,可以充当新的集流体。随着还原不断进行, Si 核不断长大,3PI 也不断扩展,直至 SiO₂全部还原。然而,远离集流体的 SiO₂在电解还原前也会受到熔盐介质的物理化学作用,导致这一部分 SiO₂最后电解还原时的形貌和显微结构不同于最初的 SiO₂,并可能对电化学还原过程和机理以及产物 Si 的形貌、结构等产生影响。

目前熔盐对 SiO₂显微结构影响的报道仅见于杨娟玉等^[12]在 1 173 K 下对 CaCl₂熔盐与纳米 SiO₂颗粒压制的电极片的相互作用的研究。他们发现 SiO₂电极片在熔盐中浸泡 30 min 后相组成和化学组成均没有改变,但在纳米尺寸效应和熔盐的助熔作用下,结构和形貌变化很大,电极片由纳米颗粒组成的烧结多孔体转变为彼此相连的网状多孔体。外加电压促使熔融或者半熔融 SiO₂表面先电解形成 Si 核,然后 Si 核再与熔盐以及熔融或者半熔融 SiO₂形成新的 3PI;随着熔融或者半熔融 SiO₂不断还原, Si 核进一步长大并形成 Si 纳米线。

CaCl₂熔盐因具有电导率高、稳定性好、价格低、绿色环保等优点而成为电解固态 SiO₂制备 Si 的研究中最常用的介质^[2-15]。但 CaCl₂盐在空气中极易吸收水分而潮解,为避免水分对电解行为的干扰,在 CaCl₂盐升温或熔化过程中往往需要严格的脱水操作,这无疑增加了处理成本;另一方面,目前关于 CaCl₂盐水解反应的认识很有限^[16-17],导致在升温或熔化过程中的脱水操作实际上并不统一^[4,8-12,18]。笔者拟研究微米级 SiO₂压制的圆柱样与脱水不完全的 CaCl₂熔盐的相互作用,利用 SEM-EDS 及 X 射线衍射(XRD)等手段,结合有关热力学理论分析,考察水解反应下 SiO₂圆柱样显微特征的变化及其原因,为后续研究中指导 CaCl₂盐脱水处理以及调控电解产物 Si 的形貌、结构提供参考。

1 实 验

通过模具在 1.56 MPa 压力下将微米级 SiO₂粉末(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)压制成直径 5 mm、高 10 mm 的圆柱样(质量约 0.2 g),圆柱样在 1 673 K 下烧结 4 h。在烧结后的圆柱样中心用 0.9 mm 钻头手工钻一通孔,将长度 1 m、直径 1 mm 的钼丝的一端沿通孔紧密穿过,钼丝末端弯折 90°,以防浸泡或吊取时圆柱样脱落,这里的钼丝也可以视为模拟后续 SiO₂圆柱体电解还原时唯一的内置阴极集流体;在圆柱样上方的另一端钼丝用刚玉管保护。将约 12 g CaCl₂盐(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)置于 MgO 坩埚(高 60 mm,外径 26 mm,内径 22 mm),在真空干燥箱(真空度小于 133 Pa)473 K 烘干 8 h。然后将装有 CaCl₂盐的 MgO 坩埚转移至硅碳管高温炉,高温炉内通入经硅胶干燥的高纯氩气(纯度 99.999%,武汉钢铁集团气体有限责任公司)保护,炉温通过 S 型热电偶测定。高温炉以 5 K·min⁻¹的速率升至 1 173 K,保温 10 min,盐熔化后液面高度约 15 mm。分别通过钼丝将 2 个烧结后的 SiO₂圆柱样悬吊,并一起缓慢放进 CaCl₂熔盐中浸泡(圆柱样间隔 3 mm),开始计时,每隔 1 h 通过钼丝吊取一个圆柱样至刚玉炉管口冷却后取出。

将浸泡后的圆柱样放入超声波清洗仪中,用蒸馏水清洗 30 min,圆柱样保持完整;然后再将其放置于真空干燥箱中 373 K 烘干。按图 1(a)分离烘干后的圆柱样,喷金处理后利用 SEM-EDS 显微表征圆柱样外表面以及靠近钼丝部位、断面中心和边部等部位(观察取样位置如图 1(b)所示)。由于浸泡后的圆柱样质量较小,未进行 XRD 等其他检测。为了对比,对 SiO₂原料粉末以及烧结后的 SiO₂圆柱体进行 SEM-EDS 形貌观察、成分分析以及 XRD 物相检测;对 CaCl₂原料也进行了 XRD 检测。

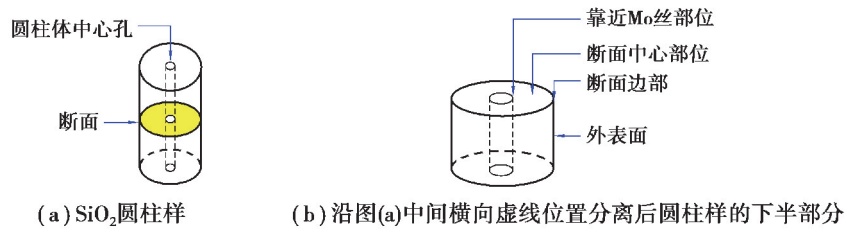


图 1 SiO₂圆柱样在熔盐中浸泡后取样位置示意图

Fig. 1 Diagram of the sampling position of the SiO₂ cylinder after immersion in the melt

2 结果与讨论

2.1 原料物相及烧结后的显微特征

图 2 为 CaCl₂ 和 SiO₂ 原料及烧结后 SiO₂ 的 XRD 图谱。可见 CaCl₂ 原料中的 CaCl₂ 主要以 CaCl₂·2H₂O 形式存在,未检测到 CaO 的存在;SiO₂ 原料及压制成圆柱体烧结后的物相没有变化,均为纯 SiO₂ 晶体。

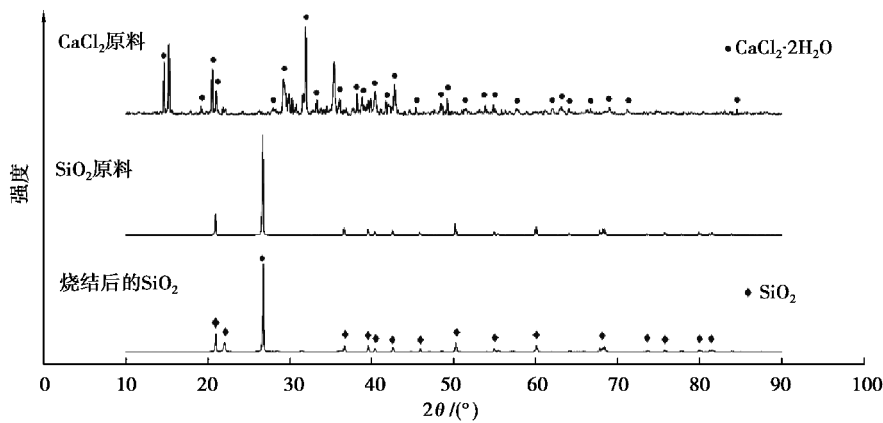
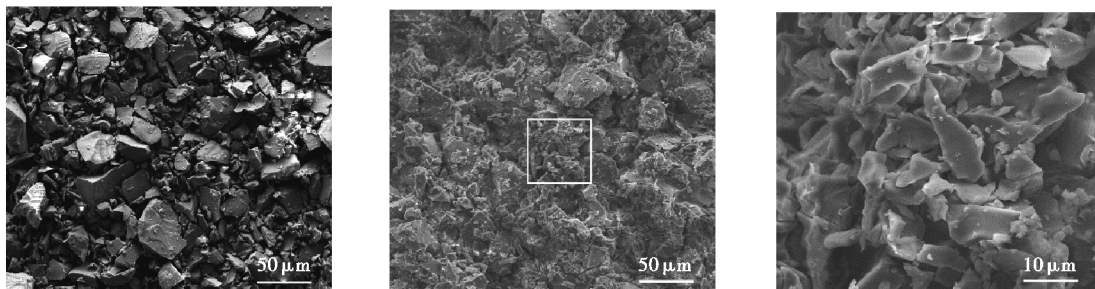


图 2 CaCl₂ 和 SiO₂ 原料及烧结后 SiO₂ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of CaCl₂ and SiO₂ raw materials and SiO₂ cylinder after sintering

图 3 为 SiO₂ 烧结前后的 SEM 形貌及其放大图。SiO₂ 原料(图 3(a))粉末比较松散,颗粒尺寸大小不一,一般在 5~50 μm 之间;压制和高温烧结后颗粒变得紧密,小颗粒变多,且容易附着在大颗粒表面(图 3b),表明 SiO₂ 原料在压制和烧结后有些大颗粒已碎裂变小。由于颗粒存在轻微软熔现象,彼此甚至轻微粘连在一起(图 3c),但颗粒仍能保持各自的形状。另外, SiO₂ 烧结前后经 EDS 检测,成分没有任何变化。



(a) 原料SiO₂

(b) 压制烧结后的SiO₂

(c) 图(b)局部放大

图 3 SiO₂ 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of SiO₂

2.2 浸泡后的显微特征

2.2.1 浸泡 1 h

图 4 为浸泡 1 h 后的 SiO_2 圆柱样有关部位的 SEM 形貌及其放大图。表 1 是相应位置点的 EDS 分析结果。从图 4(a) 和 4(d) 可见, 圆柱样外表面有放射状或者鳞片状物质形成, 几乎见不到原烧结后存在的颗粒状 SiO_2 (图 3(b) 和 3(c))。根据 EDS 分析 (表 1) 并结合 $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ 相图^[19], 放射状或者鳞片状物质主要为 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (C_3S_2) 相, 粉末状物质主要为 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS) 相, 其他少量位置也有 SiO_2 相。另外, 与 C_3S_2 相共存的还有过量的 CaO 。从覆盖面积上看, 外表面生成最多的是 C_3S_2 相, 其次为 CS 相。显然, 圆柱样外表面 SiO_2 与熔盐中的 CaO 反应, 生成了 C_3S_2 、CS 等硅酸盐; 而少量位置仅存在 SiO_2 相可能是其覆盖层脱落、内部 SiO_2 显露所致。总体上看, 浸泡 1 h 后, SiO_2 圆柱样表层由于生成了多种硅酸盐, 导致形貌以及组成、结构变化较大。

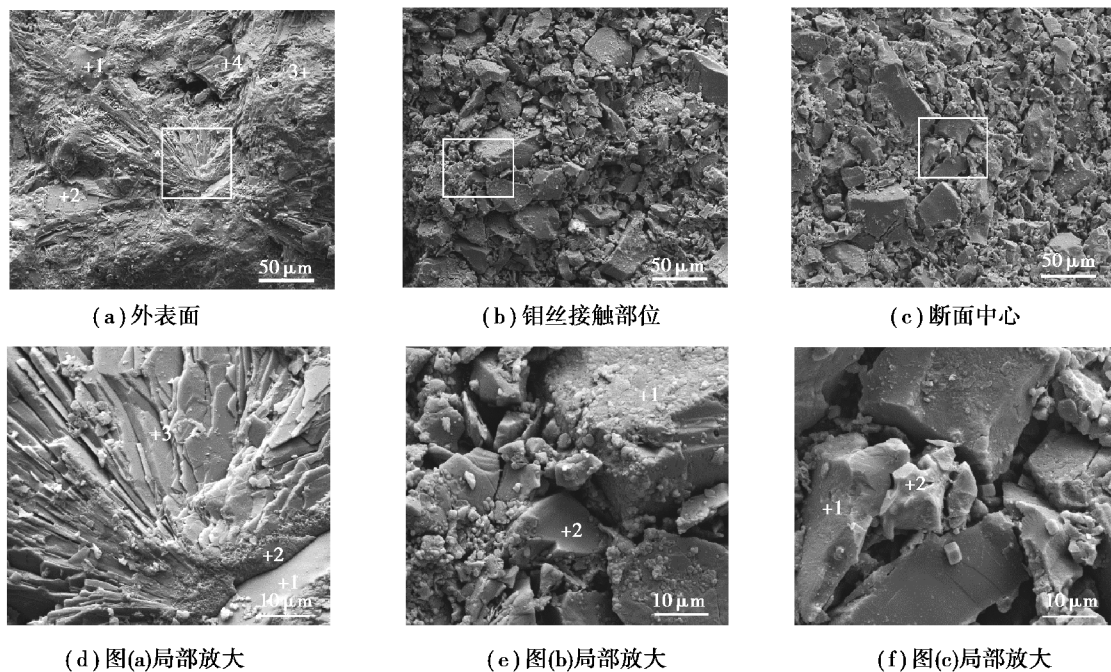


图 4 SiO_2 圆柱样在熔盐中浸泡 1 h 后的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of SiO_2 cylinder after immersion in the melt for 1 h

表 1 图 4 中 SiO_2 圆柱体有关位置点的 EDS 成分分析

Table 1 EDS component analyses of relevant points of SiO_2 cylinder in Fig. 4

图号	点位	元素及其原子百分比/%			可能的物相
		O	Si	Ca	
图 4(a) (外表面)	1	66.54	33.09	0.37	SiO_2 + 少量 CS
	2	57.87	15.74	26.39	C_3S_2 + 少量 CaO
	3	58.12	16.24	25.64	C_3S_2
	4	57.63	15.25	27.12	C_3S_2 + 少量 CaO
图 4(d) (外表面)	1	66.33	32.66	1.00	SiO_2 + 少量 CS
	2	60.98	21.96	17.06	CS + 少量 SiO_2
	3	58.21	16.43	25.36	C_3S_2

续表 1

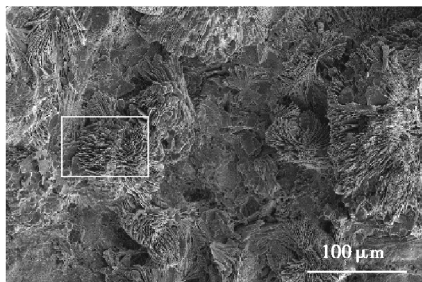
图号	点位	元素及其原子百分比/%			可能的物相
		O	Si	Ca	
图 4(e) (靠近钼丝)	1	66.51	33.02	0.46	SiO ₂ +少量 CS
	2	66.67	33.33		SiO ₂
图 4(f) (断面中心)	1	66.25	32.51	1.24	SiO ₂ +少量 CS
	2	66.67	33.33		SiO ₂

在靠近钼丝部位(图 4(b)和 4(e)),虽总体上仍保持颗粒状态,但相比于烧结样(图 3(b)和 3(c)),形貌有少许变化,一些大颗粒表面镶嵌有很多半圆珠状的小颗粒(图 4(e))。经 EDS 分析(表 1),小半圆珠状物质组成主要包含 Si、O 以及极少量 Ca 元素,Ca 的存在表明熔盐已开始沿钼丝与圆柱样中心之间的空隙渗透进来。因 CaO 已在圆柱体表层参与反应,随熔盐渗透进来的 CaO 浓度很低。结合 SiO₂-CaO 相图^[19]判断,小半圆珠应为 SiO₂及反应生成的很少量 CS 组成。表面光滑的大颗粒仍为 SiO₂相,基本不含 CS。可以推测,浸泡时附着在大颗粒表面上已经轻微软熔的小颗粒 SiO₂,在熔盐助熔作用下,颗粒棱角进一步软熔或 SiO₂直接微量溶解^[20];同时在熔盐中少量 CaO 作用下,小颗粒表面 SiO₂因生成少量 CS 而溶解,二者共同作用导致 SiO₂小颗粒的不规则棱角以及微小颗粒的溶解、消失。由于小颗粒处于溶解有 SiO₂和 CS 的熔盐环境中,当温度下降时,熔盐中 SiO₂和 CS 可在凝固的软熔小颗粒 SiO₂表面饱和析出,形成小半圆珠,并几乎半镶嵌在大颗粒表面。上述物理化学作用导致靠近钼丝部位的 SiO₂小颗粒形貌发生小许变化,但成分变化不大。在外力作用下,有少数半圆珠脱落,在大颗粒表面还留下相应的凹坑痕迹(图 4(e))。

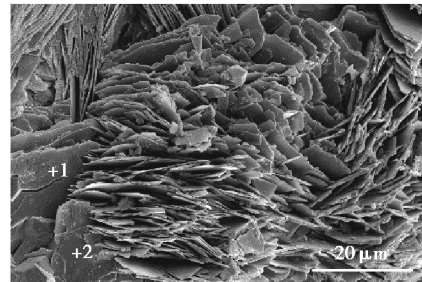
在 SiO₂圆柱样断面中心部位(图 4(c)和 4(f)),仍基本维持烧结后的颗粒形貌。因渗透进入的 CaCl₂熔盐量更少,上述小颗粒圆珠化的倾向虽然少量存在(表 1),但形貌变化不及靠近钼丝部位明显。

2.2.2 浸泡 2 h

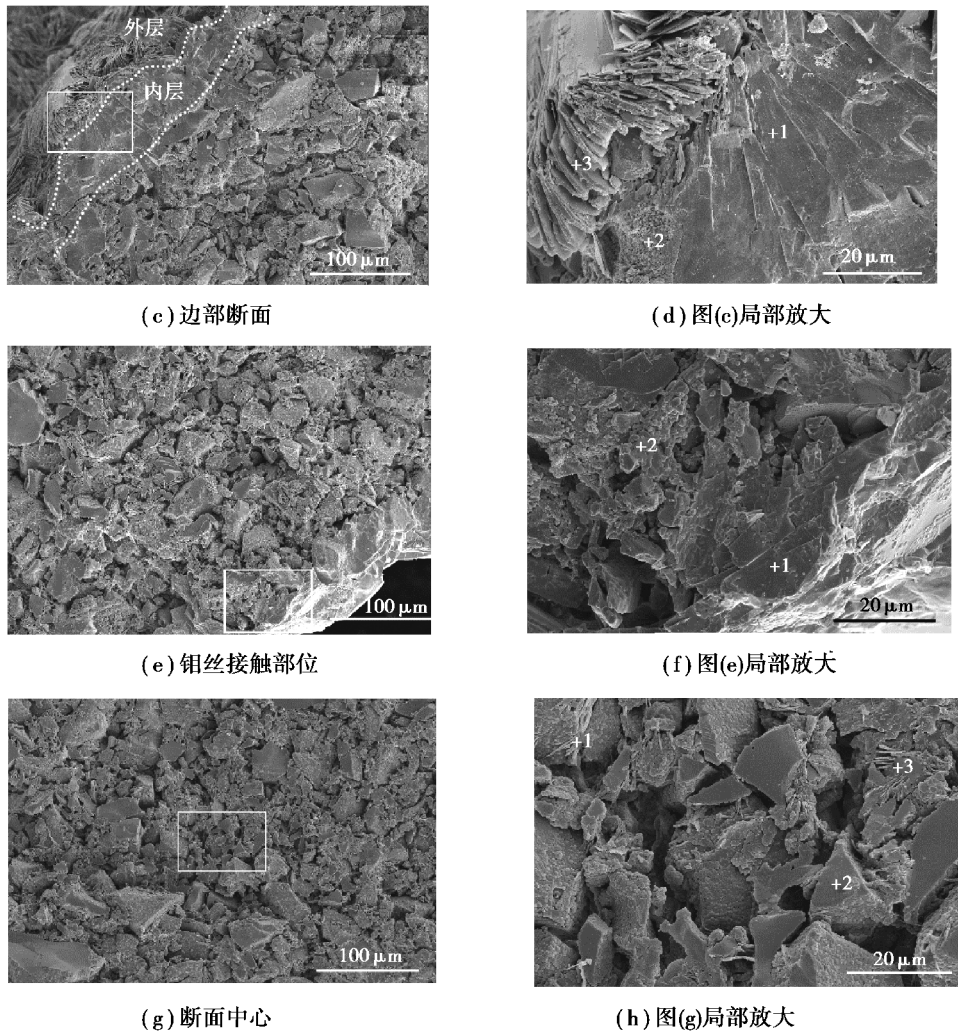
图 5 是 SiO₂圆柱样在熔盐中浸泡 2 h 后的 SEM 形貌及放大图,表 2 是相应位置点的 EDS 分析结果。可以看出,与未浸泡(图 3)、浸泡 1 h(图 4)相比,总体上 SiO₂圆柱样外表面形貌变化更大,形成了许多片状物质并垂直于表面,如图 5(a)~5(d)。经 EDS 分析(见表 2),这些最外层的片状物质主要为 C₂S 相(图 5(b)和 5(d)),甚至还包含有过量的 CaO 相。从断面(图 5(c)和 5(d))上看,外层片状物质下面还有一层片状物质,但方向与垂直于外表面的片状物质不同;经 EDS 分析(表 2),该内层片状物质主要是 CS 相。内、外层总厚度约在 120 μm 以内,显然该厚度与 SiO₂圆柱样致密度有关。外表面生成的片状物质多垂直于表面且分层张开,可能与其组成主要为 2CaO·SiO₂(C₂S)相和 CaO 有关,冷却过程中由于 C₂S 相存在晶型转变,体积会发生变化。另外,浸泡 2 h 的外层主要为 C₂S,内层主要为 CS,而浸泡 1 h 的外层主要为 C₃S₂,显示硅酸盐有逐级形成的倾向。



(a) 外表面



(b) 图(a)局部放大

图 5 SiO_2 圆柱样在熔盐中浸泡 2 h 后的 SEM 图Fig. 5 SEM images of SiO_2 cylinder after immersion in the melt for 2 h表 2 图 5 中 SiO_2 圆柱体有关位置点的 EDS 成分分析Table 2 EDS component analyses of relevant points of SiO_2 cylinder in Fig. 5

图号	点位	元素及其原子百分比/%				可能的物相
		O	Si	Ca	Cl	
图 5(b) (外表面)	1	54.81	9.62	35.57		C_2S +过量 CaO
	2	55.48	10.96	33.56		C_2S +过量 CaO
图 5(d) (边部断面)	1	58.49	19.03	20.44	2.04	CS +少量 CaCl_2
	2	59.97	19.95	20.08		CS
	3	57.12	14.24	28.64		C_2S
图 5(f) (靠近钨丝)	1	60.05	20.11	19.84		CS
	2	66.38	32.75	0.87		SiO_2 +少量 CS
图 5(h) (断面中心)	1	61.13	22.26	16.61		CS +少量 SiO_2
	2	66.67	33.33			SiO_2
	3	62.44	26.91	8.63	2.03	SiO_2 + CS +少量 CaCl_2

圆柱样靠近钼丝(图 5(e)和 5(f))以及断面中心部位(图 5(g)和 5(h))的颗粒形貌也有明显变化。虽然大部分仍是 SiO₂颗粒,但由于浸泡时间较长,有较多熔盐渗入,导致局部形态和组成已开始变化。如靠近钼丝的位置点(图 5(f)点 1)已生成了新相 CS,断面中心部位已有位置点(图 5(h)点 1 和 3)少量片状化,存在 CS 相以及清洗后残留的 CaCl₂(参见表 2);另外,小颗粒也存在小半圆珠化,并且附着或镶嵌在大颗粒表面。

可见,浸泡 2 h 后的圆柱样表面进一步形成 C₂S 相,并富集有过量 CaO,导致形貌和结构变化更大;而内部(靠近钼丝部位及断面中心)因熔盐渗透较少,CaO 含量较低,颗粒形貌变化相对较小,仅局部有 CS 相生成。但相比浸泡 1 h,圆柱样内部变化更明显。

2.3 讨论

2.3.1 硅酸盐形成的热力学分析

上述实验结果表明,圆柱体外表面和内部的形貌和结构发生变化的主要原因是 SiO₂与 CaCl₂熔盐中溶解的 CaO 形成 CS、C₃S₂和 C₂S 等硅酸盐。利用 FactSage 热力学软件,可获得 1 173 K 下生成硅酸盐的各反应的标准吉布斯自由能变化 ΔG^0 数据,如表 3 所示。可见在标准态下这些反应即可进行,而且在标准态下可以逐级形成 CS、C₃S₂和 C₂S。表中 a_{CaO} 为溶解于 CaCl₂ 熔盐中 CaO 的活度; x_{CaO} 为 CaO 的摩尔分数; w_{CaO} 为 CaO 的质量分数; γ_{CaO} 为 CaO 的活度系数。

表 3 1 173 K 温度下与生成硅酸盐有关的热力学数据

Table 3 Thermodynamic data related to the generation of silicates at 1 173 K

生成硅酸盐的反应	$\Delta G^0 /$ (J·mol ⁻¹)	$10^4 a_{\text{CaO}}$	$\gamma_{\text{CaO}} = 5.1^{[21]}$		$\gamma_{\text{CaO}} = 3.8^{[22]}$	
			$10^5 x_{\text{CaO}}$	$10^5 w_{\text{CaO}}$	$10^5 x_{\text{CaO}}$	$10^5 w_{\text{CaO}}$
$\text{CaO} + \text{SiO}_2(\text{s}) = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-88 120	1.2	2.3	1.2	3.1	1.6
$\text{CaO} + 2/3\text{SiO}_2(\text{s}) = 1/3(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2)$	-76 349	4.0	7.8	3.9	10	5.3
$\text{CaO} + 1/2\text{SiO}_2(\text{s}) = 1/2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	-66 973	10	20	10	27	14
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2(\text{s}) = 2(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	-42 293					

在非标准态下,利用式(1),可计算生成各硅酸盐时的 CaO 平衡活度。溶解在 CaCl₂ 熔盐中的 CaO 活度以纯固态 CaO 为标准态;假设 SiO₂ 及各种硅酸盐不溶于熔盐,或即使它们在熔盐中有少许溶解,其浓度也能达到饱和,选择它们各自的纯固态物质为标准态时,其活度均为 1。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{a_{\text{CaO}}} = 0, \quad (1)$$

式中: ΔG 为反应在非标准态下的吉布斯自由能变化, J·mol⁻¹; R 是气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$; T 是热力学温度,这里 $T = 1 173 \text{ K}$ 。 x_{CaO} 可按式(2)得到:

$$a_{\text{CaO}} = \gamma_{\text{CaO}} x_{\text{CaO}}. \quad (2)$$

文献中关于 CaO 在 CaCl₂ 熔盐中达到饱和(1 173 K 时其饱和浓度达 20 mol%)时的 γ_{CaO} 有 2 个类似公式:

$$RT \ln \gamma_{\text{CaO}} = 8 669 + 6.146T^{[21]}, \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_{\text{CaO}} = 6 961 + 5.06T^{[22]}. \quad (4)$$

当 $T = 1 173 \text{ K}$ 时,式(3)和(4)计算的 γ_{CaO} 值分别为 5.1 和 3.8,二者差别不大,均表明 CaCl₂-CaO 熔体相对理想溶液呈现明显的正偏差。假设 γ_{CaO} 与 x_{CaO} 无关,将 CaO 饱和时的 γ_{CaO} 值代入式(2)可得到对应的 x_{CaO} ,并进一步转换成 w_{CaO} ,结果见表 3。

可见在 CaCl₂ 熔盐中生成各硅酸盐所对应的 CaO 平衡活度很低,生成 CS 时对应的 CaO 活度最小,仅 1.2×10^{-4} (对应的质量分数平均为 0.001 4%),生成 C₂S 时的 CaO 活度较大,也仅为 1.0×10^{-3} (对应的质量分数平均为 0.012%)。

参加反应的 CaO 只能来源于 CaCl₂ 盐的水解反应(稍后分析),并且很容易达到形成各硅酸盐所需的活

度。圆柱体外表面同时存在多种硅酸盐,可能与外表面局部 CaO 活度不均匀以及硅酸盐逐级形成有关,另外也存在外表层局部脱落和冷却过程中 C_2S 与 SiO_2 进一步反应转变为 CS 的可能(表 3)。这些热力学分析与上述浸泡实验观察结果基本一致。

2.3.2 硅酸盐理论分解电压计算

$CaCl_2$ 熔盐中溶解适量 CaO 有利于固态 SiO_2 电解还原时 O^{2-} 的迁移^[20-21]。相当多研究^[5,15,20,23-24] 已发现固态 SiO_2 电解还原过程中生成了中间产物 CS 或 C_2S 等。有研究指出,CS 在 1 123 K 的 $CaCl_2$ 熔盐中的溶解度(质量分数)可达 1.56%^[20],甚至有学者直接利用溶解的硅酸盐制取 Si 纳米线、纳米颗粒^[20,25]。显然,本研究中浸泡在脱水不完全熔盐中的固态 SiO_2 圆柱体,其表面在未电解条件下也很容易生成固态硅酸盐。针对生成的各种硅酸盐,可利用标准态的理论分解电压 E^0 来评估它们与 SiO_2 电解还原相比的难易程度。这里仍假设它们均不溶于 $CaCl_2$ 熔盐,在后续电解过程中均以纯固态形式在惰性电极上被还原。利用 FactSage 热力学软件,通过式(5)计算 1 173 K 下体系中各组元的 E^0 ,结果见表 4。

$$\Delta G^0 = -n E^0 F, \quad (5)$$

式中: n 为各反应电子交换数, F 为法拉第常数($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

表 4 在 1 173 K 标准态下体系内相关反应的 ΔG^0 和组元的 E^0

Table 4 ΔG^0 of the reactions and E^0 of components at 1 173 K

有关反应	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	E^0/V
$Si + O_2 = SiO_2$	-700.266	1.814
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	-366.033	0.948
$2Ca + O_2 = 2CaO$	-1 023.538	2.652
$Ca + Cl_2 = CaCl_2$	-61.963	3.211
$Si + O_2 + CaO = CaO\cdot SiO_2$	-78.839	2.043
$2Si + 2O_2 + 3CaO = 3CaO\cdot 2SiO_2$	-1 629.578	2.111
$Si + O_2 + 2CaO = 2CaO\cdot SiO_2$	-834.212	2.162

可见相比于固态 SiO_2 ,硅酸盐电解制备 Si 的分解电压都增大了,其中 CS 的分解电压增大约 0.2 V,而其他硅酸盐分解电压增大约 0.3 V,显示 SiO_2 转变为硅酸盐后电解变得困难。为此,在外加大电压电解条件下,不仅使硅钙合金或钙金属也可能被还原出来,污染产物硅^[4-5,9,15,23],而且也影响到产物硅的形貌和长大^[9,20]。因此,在采用 FFC 工艺制备硅的过程中,应尽量避免各种固态硅酸盐生成,以降低 $CaCl_2$ 熔盐中固态 SiO_2 全部还原的难度。

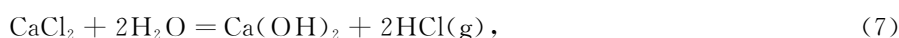
2.3.3 $CaCl_2$ 盐的水解反应

室温下 $CaCl_2$ 因暴露在空气中不可避免含有一定量的自由水和结晶水,自由水通过蒸发可有效脱除,而结晶水(参见图 2)需先高温分解、然后蒸发脱除。考虑动力学因素,升温过程中含水 $CaCl_2$ 完全脱水较为困难。一般认为在升温过程或在熔融状态下 $CaCl_2$ 盐与 H_2O 有 2 种生成 CaO 的水解反应机理^[16]。

第 1 种:



第 2 种:



从热力学上看,第 2 种机理中反应式(7)(8)叠加,即转化为第 1 种机理反应式(6),因此这里主要从热力学上分析实验过程中第 1 种水解反应。

利用 FactSage 热力学软件,获得实验温度下水解反应(6)的 ΔG^0 在不同 T 下的数据,结果如图 6 所示。

图中直线出现轻微转折是因为 H₂O(沸点 373 K)与 CaCl₂(熔点 1 045 K)先后发生了相变。可见在实验温度下, $\Delta G^0 > 0$, 水解反应(6)在标准态下不可能进行。同时也可知温度越低, 平衡常数越小。

利用式(9)可进一步获得反应(6)在不同温度、非标准态下的 H₂O 与 HCl 的平衡分压(即 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 p_{HCl}) 的对应关系, 这里选取 473, 773, 973, 1 173 K 等 4 个温度下比较, 如图 7。在前 3 个温度下 CaCl₂ 和 CaO 均为固态(此时 CaCl₂ 和 CaO 的活度为 1), 在温度 1 173 K 为熔体状态(假设 CaCl₂ 和溶解的 CaO 活度均为 1)。

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\left(\frac{p_{\text{HCl}}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}} = 0, \quad (9)$$

式中: $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 p_{HCl} 分别为 H₂O 与 HCl 的平衡分压, Pa; p^0 为标准态压力(100 kPa)。

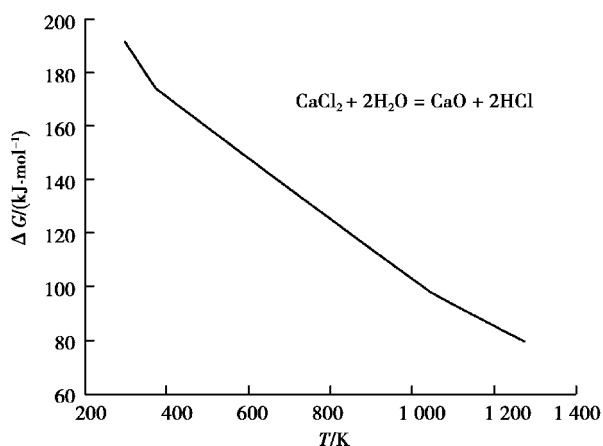


图 6 反应(6)的 ΔG^0-T 的关系

Fig. 6 Relationship between ΔG^0 and T of the reaction (6)

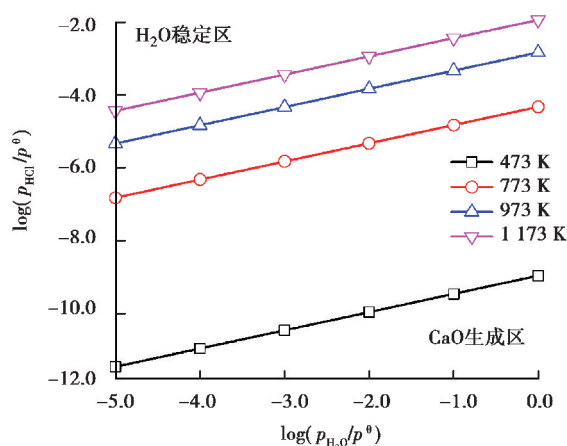


图 7 反应(6)的 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 与 p_{HCl} 的平衡关系

Fig. 7 Equilibrium relationship between $p_{\text{H}_2\text{O}}$ and p_{HCl} of the reaction (6)

从图 7 中可知, 温度越低, 平衡线上相同的 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 对应的 p_{HCl} 也越低。平衡线以下区域为水解区(即 CaO 生成区)。在某温度下脱水过程中, 固态 CaCl₂ 盐表层初始水蒸气分压往往较大甚至饱和, 当 HCl 的分压很低(例如初始气氛)时, 水解反应(6)即可正向进行, 并可达平衡。平衡线以上区域为 H₂O 稳定区, 此时可采取抽真空或在流动气氛下降低水蒸气分压脱水。但由于水解反应(6)中 1 mol 的 H₂O 蒸气可生成 2 mol 的 HCl 气体, 抽真空或在流动气氛操作会导致水解平衡反应向正方向(即生成 CaO 方向)移动。又由于反应(6)为吸热反应(FactSage 热力学软件数据), 温度越高, 其正向进行程度(平衡常数)越大, 特别是在高温熔体状态 CaO 活度远小于 1 的条件下更容易水解生成 CaO。考虑动力学因素, 低温下的水解反应即使能进行也将很缓慢, 在相对低温下不抽真空或采取抽真空或流动气氛的脱水操作是合理的^[4, 8-12, 18, 26]。高温熔体预电解虽可继续脱除残余水分^[9, 12, 15, 20-21, 26](参见表 4), 但在预电解之前 CaCl₂ 可能已经水解, 并生成了 CaO; 当然, 预电解对脱除熔盐中其他杂质仍有利。因此, 在低温下充分脱水对于抑制水解反应、控制 CaO 的生成更重要。

由于水分是从表面到内层逐步脱除的, 鉴于 CaCl₂ 在约 517 K 后才失去全部结晶水^[25], 为严格控制 CaCl₂ 盐高温水解产生 CaO, 建议加强 CaCl₂ 原料在 573 K 以下的低温长时间保温或缓慢升温的脱水操作。

本实验中尽管在 473 K 的干燥箱内对 CaCl₂ 盐进行了低温真空(真空度小于 133 Pa)脱水操作, 但转移到高温炉的过程又暴露在空气中, 且实验中并没有特意在高温炉内氩气(仅用硅胶干燥)流动气氛下再次进行长时间低温保温或缓慢升温的脱水操作, 导致 CaCl₂ 盐脱水不完全, 高温水解生成了 CaO, 并溶于 CaCl₂ 熔盐, CaO 扩散至 SiO₂ 圆柱体表面发生反应, 并伴随熔盐渗透扩散, 在圆柱体表面和内部分别与 SiO₂ 形成了各

种硅酸盐。上述热力学计算已经表明,在圆柱体外表面由于 CaO 的活度(浓度)大,容易生成高钙硅酸盐,如 C_3S_2 或 C_2S ;在内部由于 CaO 的活度(浓度)小,则可能生成低钙硅酸盐,如 CS。对于仅内置阴极集流体的 SiO_2 圆柱体在外加电压时,依据 3PI 还原理论^[14-15],外表面形成的硅酸盐层只能在最后阶段还原,硅酸盐层的持续存在可在一定程度上阻碍 $CaCl_2$ 熔盐向圆柱体内部的扩散和 3PI 的形成,同时也降低内部 SiO_2 还原产生的 O^{2-} 向外传递的速度,最终使 SiO_2 圆柱体阴极还原速度减慢、还原难度增加。

3 结 论

1) 在 1 173 K 的 $CaCl_2$ 熔盐中浸泡不同时间后, SiO_2 圆柱样外表面形貌、组成、结构变化较大,内部形貌变化较小。形貌、结构发生变化的主要原因是 SiO_2 与熔盐中溶解的 CaO 作用,逐级生成多种硅酸盐。外表面 CaO 浓度高,可生成 C_2S 或 C_3S_2 ;内部则可能生成 CS,也会受到渗透熔盐的轻微助熔作用。

2) 热力学计算表明, SiO_2 圆柱样在 $CaCl_2$ 熔盐中生成硅酸盐所需 CaO 的活度很低。生成 CS 时 CaO 的活度仅为 1.2×10^{-4} ;生成 C_2S 时 CaO 的活度也仅为 1.0×10^{-3} 。 SiO_2 转变为硅酸盐后,理论分解电压增大,电解还原难度增加,还原速度也减慢。

3) 在 $CaCl_2$ 熔盐中生成各种硅酸盐所需的 CaO 来自盐的水解反应。温度越高,水解反应越容易进行。为严格控制 $CaCl_2$ 盐中的 CaO 含量,宜加强 $CaCl_2$ 原料在低温(一般在 573 K 以下)下不抽真空或在真空或干燥流动气氛下长时间保温或缓慢升温的脱水操作。

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(6802): 361-364.
- [2] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(6): 397-401.
- [3] Jin X B, Gao P, Wang D H, 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.
- [4] Yasuda K, Nohira T, Ito Y. Effect of electrolysis potential on reduction of solid silicon dioxide in molten $CaCl_2$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66(2/3/4): 443-447.
- [5] Zhao J, Lu S M, Hu L Y, et al. Nano Si preparation by constant cell voltage electrolysis of FFC-Cambridge Process in molten $CaCl_2$ [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(6): 819-825.
- [6] Yasuda K, Nohira T, Kobayashi K, et al. Improving purity and process volume during direct electrolytic reduction of solid SiO_2 in molten $CaCl_2$ for the production of solar-grade silicon[J]. *Energy Technology*, 2013, 1(4): 245-252.
- [7] Homma T, Matsuo N, Yang X, et al. High purity silicon materials prepared through wet-chemical and electrochemical approaches[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 512-518.
- [8] Yang X, Yasuda K, Nohira T, et al. The role of granule size on the kinetics of electrochemical reduction of SiO_2 granules in molten $CaCl_2$ [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016, 47(1): 788-797.
- [9] Xiao W, Jin X B, Chen G Z. Up-scalable and controllable electrolytic production of photo-responsive nanostructured silicon[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(35): 10243.
- [10] Zhong M, Yang X, Yasuda K, et al. Effect of Si addition on the electrochemical reduction rate of SiO_2 granules in molten $CaCl_2$ [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(1): 341-348.
- [11] Nishimura Y, Nohira T, Kobayashi K, et al. Formation of Si nanowires by direct electrolytic reduction of porous SiO_2 pellets in molten $CaCl_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(6): E55-E59.
- [12] 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. (in Chinese)

- [13] Zhao J, Li J, Ying P L, et al. Facile synthesis of freestanding Si nanowire arrays by one-step template-free electro-deoxidation of SiO₂ in a molten salt[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 4477-4479.
- [14] Xiao W, Jin X, Deng Y, et al. Electrochemically driven three-phase interlines into insulator compounds: electroreduction of solid SiO₂ in molten CaCl₂[J]. *Chemphyschem*, 2006, 7(8): 1750-1758.
- [15] Xiao W, Jin X B, Deng Y, et al. Rationalisation and optimisation of solid state electro-reduction of SiO₂ to Si in molten CaCl₂ in accordance with dynamic three-phase interlines based voltammetry[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, 639: 130-140.
- [16] Kondo H, Asaki Z, Kondo Y. Hydrolysis of fused calcium chloride at high temperature[J]. *Metallurgical Transactions B*, 1978, 9(4): 477-483.
- [17] Olsen E, Hansen M, Nygard H S. Hydrolysis of molten CaCl₂-CaF₂ with additions of CaO[J]. *AIMS Energy*, 2017, 5(6): 873-886.
- [18] Chen G Z, Fray D J. Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(11): 455-467.
- [19] Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh). *Slag atlas* [M]. 2nd Ed. Dusseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1995: 63.
- [20] Xiao W, Wang X, Yin H, et al. Verification and implications of the dissolution-electrodeposition process during the electro-reduction of solid silica in molten CaCl₂[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(19): 7588-7593.
- [21] Pistorius P C, Fray D J. Formation of silicon by electrodeoxidation, and implications for titanium metal production[J]. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 2006, 106: 31-41.
- [22] Wang S L, Zhang F S, Liu X, et al. CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl_{2-x} (x=0, NaCl, KCl, SrCl₂, BaCl₂ and LiCl)[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 470(1/2): 105-107.
- [23] Yasuda K, Nohira T, Hagiwara R, et al. Diagrammatic representation of direct electrolytic reduction of SiO₂ in molten CaCl₂[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(7): E95-E101.
- [24] 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. (in Chinese)
- [25] Dong Y F, Slade T, Stolt M J, et al. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO₃[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 14453-14457.
- [26] Nie X M, Dong L Y, Bai C G, et al. Preparation of Ti by direct electrochemical reduction of solid TiO₂ and its reaction mechanism[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16: s723-s727.