

2019年熔盐电解法制备硅基能源材料 热点回眸

姜婷婷¹, 陈政^{1,2,3*}

1. 武汉科技大学材料与冶金学院, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081

2. 英国诺丁汉大学化学与环境工程系, 诺丁汉 NG7 2RD

3. 宁波诺丁汉大学化学与环境工程系, 宁波 315100

摘要 介绍熔盐电解法制备硅材料及其在能源领域的应用, 并回顾其2019年的基础研究进展。熔盐电解方法可以在较温和的温度下通过电化学还原氧化硅实现硅纳米材料的大规模制备, 得到的硅纳米材料纯度和形貌可控, 能够用于硅基光伏材料以及锂离子电池负极材料。

关键词 硅基能源材料; 熔盐电解法; 新型能源材料

作为地壳中丰度第2高的元素(约占地壳质量的28%), 硅以二氧化硅或硅酸盐等形式大量分布在尘土和沙粒中, 广泛应用于信息产业、钢铁行业、精细化工行业, 对经济社会有着巨大的影响。尤其是作为高纯半导体, 电子级(纯度大于99.999999%)的单晶硅是集成电路的基石, 在各种电子设备、新型信息技术中发挥着重要作用。此外, 从20世纪70年代能源危机以来, 硅材料开始在能源领域占据越来越重要的地位。一方面, 晶体硅太阳能电池由于硅储量丰富、光电转换效率高、易于规模化生成等优点, 目前占据着并将持续占据全球

光伏行业90%以上的份额; 另一方面, 硅材料由于具有极高的理论比容量和相对负的放电电位, 极有希望成为新一代锂离子电池负极材料。

目前, 工业上通过碳热还原石英的方法制备单质硅, 得到的硅纯度约为99%, 称为冶金级硅(MG-Si)。通过改良西门子方法进一步提纯冶金硅, 能得到纯度为6N(99.9999%)的太阳能级硅(SOG-Si)。该方法的缺点是成本较高、污染排放量大。应用于锂离子电池负极的纳米/微米硅材料, 通常采用化学气相沉积(CVD)、化学刻蚀、金属热还原等方法制备, 目前较难规模化生产且成本较高。

收稿日期: 2020-01-04; 修回日期: 2020-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602234)

作者简介: 姜婷婷, 副教授, 研究方向为新型能源材料, 电子信箱: ttjiang@wust.edu.cn; 陈政(通信作者), 教授, 研究方向为电化学工艺, 电子信箱: george.chen@nottingham.ac.uk

引用格式: 姜婷婷, 陈政. 2019年熔盐电解法制备硅基能源材料热点回眸[J]. 科技导报, 2020, 38(1): 115-124; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.01.010

在熔盐中采用电化学还原的方法制备单质硅可以通过传统的电沉积方法来实现,但是近年来发展起来的由 Chen、Fray、Farthing 共同提出的 FFC 剑桥工艺 (FFC Cambridge process), 可以同时实现硅的提纯和纳米硅材料的制备, 具有许多优点。首先, 可以在较温和的温度 (650~900℃) 下, 实现硅纳米材料的大规模制备; 其次, 能够将 SiO_2 原料还原成尺寸、纯度、形态可控的硅材料。与传统的碳热还原法相比, FFC 剑桥工艺具有碳排放量低、能耗低、能量效率高等优势。目前国联汽车动力电池研究院采用该工艺, 已经实现在熔盐中将 SiO_2 连续电还原成硅纳米线的吨级生产, 并用于锂离子电池负极。因为 FFC 剑桥工艺过程中的反应物和产物都在阴极上且为固体, 电解槽中可以利用多个阴极交替插入和取出, 由此可以根据需要将 FFC 剑桥工艺扩大到批量或连续生产。

1 熔盐电解法制备硅材料背景及原理

1.1 FFC 剑桥工艺制备硅材料电化学反应原理

2000年, Chen 等^[1]提出一种由 TiO_2 粉体制备钛的新方法, 通过在熔融的 CaCl_2 中电解固体 TiO_2 成功地制备了金属钛。该方法也可扩展至由固体化合物 (尤其是氧化物) 制备其他金属、半金属以及合金。由于普适性, 这种方法被称为 FFC 剑桥工艺。在这种方法中, 通常使用氧化物来制作阴极, 包括不导电的氧化物, 例如 TiO_2 和 SiO_2 。2003年, Nohira 等^[2]首先报道在熔融 CaCl_2 中电解石英 (SiO_2) 片观察到了单质硅的生成。实验室中该方法制备硅材料的典型示意图如图 1 所示, 用镍网或钼丝将氧化物包裹起来作为阴极, 常用的阳极是石墨棒, 在不同的熔盐中进行电还原以制备不同的单质。其中, 由于熔融态黏度低, 离子传导率高且离子迁移率高, CaCl_2 及其与其他碱/碱土金属氯化物的混合物较为常用。在阳极和阴极之间施加电压时, 在熔盐中离子运动的辅助下, 产生的电流会在电极上引起电化学反应。传统电解方法在溶解有金属离子的熔盐中进行, 金属沉积在阴极。而在 FFC 剑桥工艺中, 熔盐中没有溶解相应的金属离子。阴极上发生

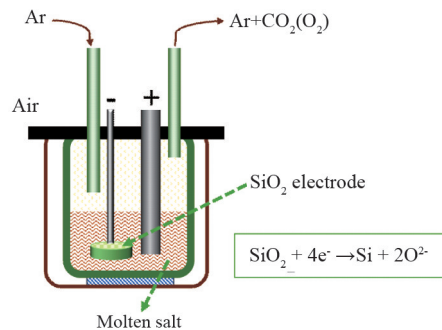


图1 FFC 剑桥工艺直接电还原氧化硅制备硅实验装置示意

的反应是固体金属化合物 (氧化物或硫化物) 直接还原成金属。

对于以 SiO_2 为原料, 电还原制备硅的过程 (图 2^[3]), 其电极反应如下所示:

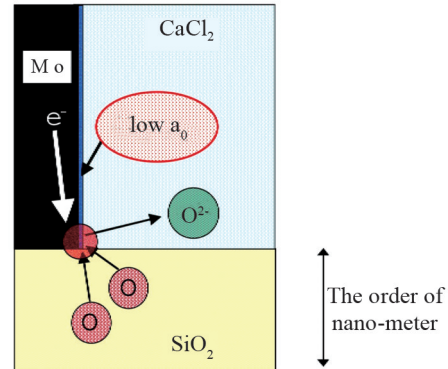
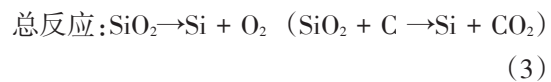
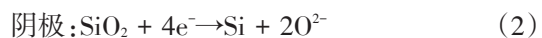
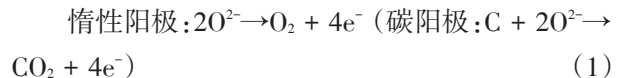


图2 FFC 剑桥工艺直接电还原氧化硅制备硅的
电化学还原机理示意

图 3^[2]为 SiO_2 接触电极的循环伏安曲线, 其中 2 号与 3 号峰分别对应于 Si-Ca 合金的合金化/去合金化过程, 1 号和 4 号峰分别对应于 SiO_2 的还原过程与 Si 的氧化过程, 电流值随着扫描次数增加, 表示随着反应进行, 反应界域在不断扩大。

1.2 熔盐电解法制备硅材料晶体可控生长机理

在熔盐中电解 SiO_2 的还原反应中, 电子转移分两个步骤进行。Yasuda 等^[3]研究了熔盐中 SiO_2 的电

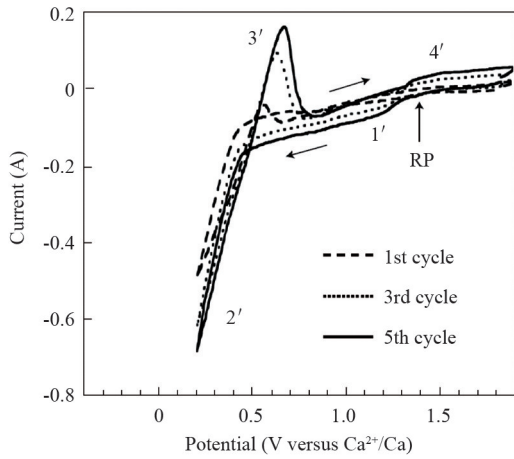


图3 850℃下CaCl₂熔盐中, SiO₂接触电极的循环伏安曲线(扫描速率为0.02 V·s⁻¹)

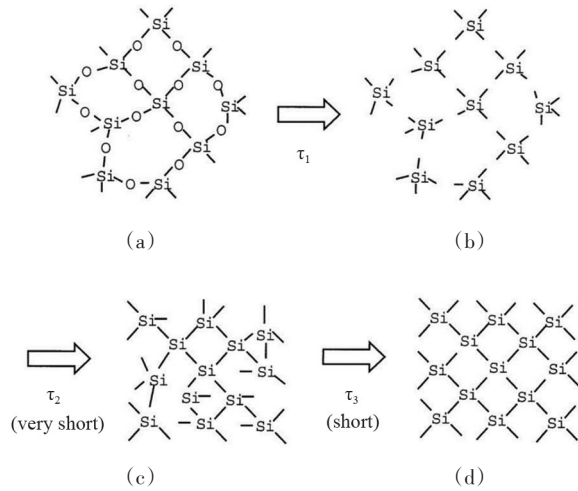


图4 熔盐中SiO₂的电还原反应过程中的原子结构排列示意

还原反应过程中的原子结构情况,如图4^[3]所示。在图4(a)中,反应开始时,硅和氧原子通过Si-O-Si桥键连接。电解脱氧开始后(图4(b)),Si-O键开始断裂,氧原子获得电子并移动到电解质中,留下带有悬挂键的硅原子作为中间态。然后中间态在很短的时间内与相邻的硅原子重组形成非晶硅(图4(c))。在高温下,非晶硅可以通过原子重排转变为晶体硅。SiO₂还原为非晶硅被认为是整个反应中最关键的步骤。

Chen等^[4]提出了电解制备铬时金属/氧化物/熔盐三相界线(Penetration-3PI)模型。2004年, Jin等^[5]报道了熔盐中SiO₂的电还原研究,这与电解制备铬过程提出的三相界线模型一致。根据三相界线反应模型,沿径向的反应速度比沿轴向的反应速度快得多。图5^[6]展示了三相界线机理中的典型

SiO₂还原过程。在FFC剑桥工艺中,阴极上的反应包括三相:Si(半金属)、SiO₂(氧化物)和熔盐。为了还原氧化物,电子和氧离子将分别从金属转移到氧化物和从氧化物转移到熔盐中。Jin等^[5]研究了熔融CaCl₂中固体SiO₂还原的深度与时间之间的关系。使用的电极为W-SiO₂,所得结果与三相界线反应模型十分吻合。与W线接触的SiO₂的还原从金属/SiO₂/熔盐三相界线开始,当有单质硅生成后,就形成新的Si/SiO₂/熔盐三相界线。然后,三相界线随着还原过程而扩展至电极的端面,完成表面金属化。之后,沿三相界线向径向和深度方向发生还原,直到体氧化物电极的电还原过程完成。电极内部仍然存在Si/SiO₂/熔盐三相界线。从外表面向内传播的三相界线的长度将缩小,而从中心孔向外传播的三相界面的长度将增加。因此,三相界线长度

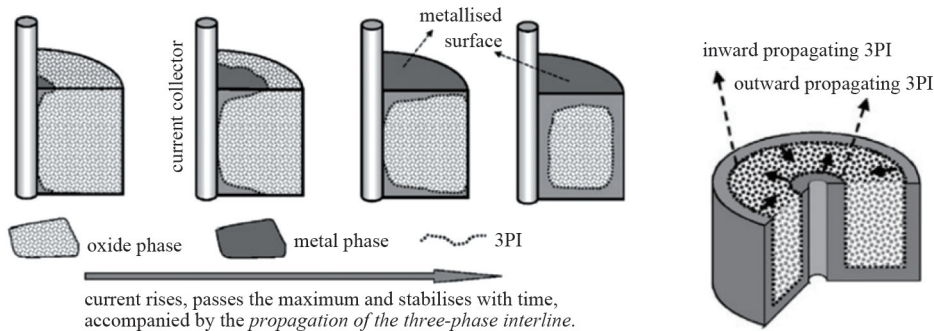


图5 金属-氧化物-熔盐三相界线模型示意

可以大致保持恒定,导致当前的平稳期,直到颗粒完全金属化。

在过去十几年中,通过熔盐中进行电化学还原反应已经成功地制备了具有各种形态和纯度的硅。通过改变反应条件,如还原电位、反应前驱体形貌及成分、熔盐组分等,可以获得高纯度且尺寸、形貌可控的硅纳米线和纳米颗粒^[2, 7-11]。文献[12]详细总结了具体的影响机制。

1.3 熔盐电解法制备硅材料的应用

由于信息和光伏产业的快速发展,作为集成电路和太阳能电池的基本材料,晶体硅长期具有很大的市场需求。目前,晶体硅的制备方法包括直拉法、定向凝固法、区熔法与化学气相沉积等。这些方法大多数是高能耗、高成本且对环境不利的。在熔盐中直接电化学还原制备的硅由于成本较低、碳排放较少且装置更简单等优势可在新能源领域中有前瞻性应用。制得的硅能够应用于锂离子电池和太阳能电池等能源器件中。

由于高的比容量 $Q_{sp} = nF / (M_{Si} + nM_{Li}) = 2112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 这个数值是考虑到了在 $\text{Si} + n\text{Li}^+ + ne = \text{SiLi}_n$ 的负极反应中, $n=4.4$, 同时考虑到硅和锂的质量 M_{Si} 、 M_{Li} 。值得一提的是,忽略锂的质量计算得出的广泛报道的 $4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 值在理论上和实践上都是不合适的)、较负的放电电位、高的地壳丰度和良好的环境相容性,硅材料已成为很有前途的锂离子电池负极材料。然而,在实际应用中仍然存在困难,例如充放电过程中的体积变化大、锂离子和电子较低的扩散率以及固体电解质薄膜的反复形成等,会导致循环性能差、初始库仑效率低和高倍率性能差等问题。基于此,目前的研究主要集中在硅纳米结构的设计及与其他材料复合来对硅负极材料进行改性。制备纳米硅材料的常规方法,例如镁热还原、蚀刻或CVD,大多成本昂贵、工艺复杂且难以精确控制。电还原法可以提供纳米尺寸和形态可控的硅材料,能源效率更高。

硅基太阳能电池是目前世界上装机容量最高、应用范围最广的一种光伏器件,降低成本和提高光电转换效率是其发展方向。通过熔盐中电解的方法可用于还原、提纯硅原料并可制备硅电池的减反射

层。作为一种快速、低成本和低能耗的方法,熔盐电解有望通过电还原法从 SiO_2 制备硅,或从金属硅中提纯硅。自2011年以来,已有研究人员使用冶金级硅或 SiO_2 作为原料,通过电还原获得了高纯度的 SOG-Si。还可以制备先进的陷光表面结构以增强前表面的抗反射性,从而提高硅太阳能电池光利用效率提供新的思路。

然而,在目前熔盐中直接电化学还原 SiO_2 制备硅材料在能源领域的应用尚未大规模商业化,还存在一些基本问题待解决,包括:硅材料的纯度尚未达到逐渐增长的太阳能级硅纯度的要求;硅作为半导体,电导率低、沉积速度慢,连续化量产还在研发过程中;反应过程中仍存在能量的浪费,效率优势不高等。在2019年,研究人员们在这些基础问题上做了更多的工作,取得了一些进步^[13]。

2 2019年研究进展

2.1 熔盐电解法制备硅材料制备理论的发展

熔盐电解法在制备硅材料的过程中,熔盐的选择、添加剂的加入都会对反应产物纯度、形貌以及反应电流效率有较大影响。在电解过程中,氧离子在熔盐中的扩散速率可能控制整个电解还原过程的反应速率,对电流效率影响显著。为了进一步提升电流效率,Yuta等^[14]研究了在氟化物熔盐中 O^{2-} 对于硅离子配位结构的影响,以及熔盐电解还原 SiO_2 时硅薄膜沉积过程的影响。尽管早期在电还原氧化硅的研究工作是在 CaCl_2 等氯化物熔盐中进行的,但是氟化物熔盐中 SiO_2 具有更高的溶解度。如图6^[14]所示,在 KF-SiO_2 体系的高温拉曼结果中可以看出,位于 1100 cm^{-1} 的最强峰属于 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$, 此外还有位于 850 、 920 和 960 cm^{-1} 的其他硅酸根离子 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{SiO}_3]^{2-}$) 的峰,同时在 950 cm^{-1} 处有 $[\text{SiO}_3\text{F}]^{\ominus}$ 离子的峰。说明氟离子有助于打破 SiO_2 中的 Si-O-Si 键,形成一系列硅酸根离子以及氟硅酸根离子(其中 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 比例最高)。在熔盐中加入 3.0 mol\% 的 Li_2O 之后,可以看到 $[\text{SiO}_3\text{F}]^{\ominus}$ 的峰强度有了明显增加,证明 Li_2O 引入的氧离子能起到打断 SiO_2 以及硅酸盐离子(如 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$) 中的 Si-O-Si 键,

在氟化物熔盐中形成 $[\text{SiO}_3\text{F}]^{2-}$ 。采用金属银作为衬底在LiF-NaF-KF熔盐中电解沉积硅薄膜,加入5.0 mol% Li_2O 后,循环伏安曲线有了明显的变化,如图7^[41]所示,加入 Li_2O 前,在1.0 V处有一微弱宽泛的阴极峰,对应熔盐中硅离子的还原反应,宽广的阴极峰说明硅离子在熔盐中有多种配位方式(包括 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{SiO}_3]^{2-}$ 和 $[\text{SiO}_3\text{F}]^{2-}$)。加入 Li_2O 后,还原峰显著增强,这是来自于氧离子的加入引起硅离子配位结构的变化,从而使 SiO_2 在熔盐中的溶解度增加。通过在不同电位下进行恒电位电解发现,在LiF-NaF-KF三相熔盐体系中电解3600 s后得到了约几微米的硅薄膜,而在含有5.0 mol% Li_2O 的熔盐中,硅薄膜的厚度增长了数十倍

甚至上百倍。通过对薄膜生长过程进行研究,发现在电解初期生成了致密的硅薄膜,但在薄膜厚度达到10 μm 左右时呈现非均匀形状,随着电解沉积时间的延长,薄膜表面粗糙程度增加,这是由于在沉积过程中已经沉积的单质硅与熔盐中的硅离子发生了归中反应,而归中反应造成的表面岛状形貌成为后续非均质晶体生长的成核生长点。因此,加入 Li_2O 能够有效促进 SiO_2 的还原和Si的沉积过程,但反应产物薄膜的形貌、致密性、与衬底的亲和性还需要其他电化学反应参数来调控。这个结果为规模化、高效化实现硅材料的电解还原制备提供了新的思路和可能。

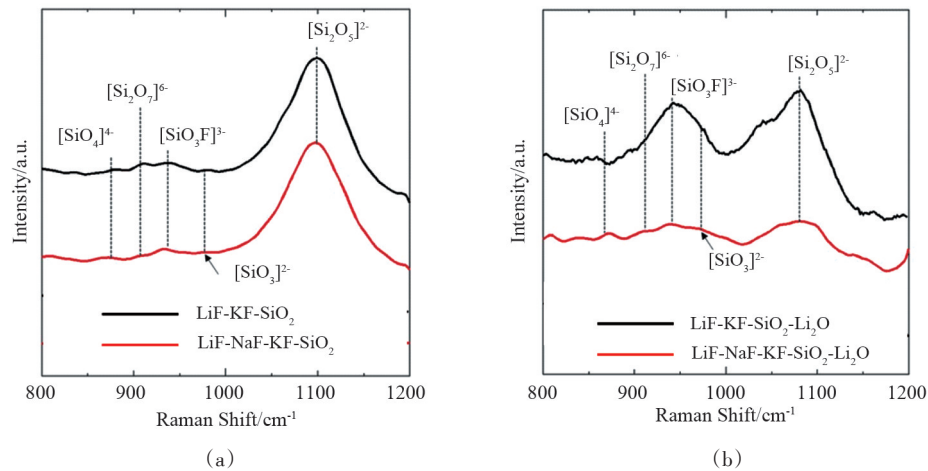
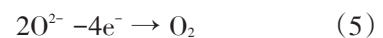
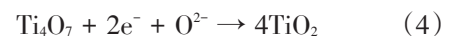


图6 未添加 Li_2O (a)与添加 Li_2O (b)的熔盐拉曼图谱

在熔盐中电解还原 SiO_2 制备单质Si时,通常采用石墨作为消耗阳极,在电化学反应过程中石墨电极会反应生成 CO_2 ,石墨电极的尺寸会逐渐减小并有粉末掉落,而CO和 CO_2 会部分溶解在熔盐中污染阴极还原产物。考虑到规模化连续生产与减少碳排放量的需要,Ge等^[15]设计采用了一种新型阳极材料用于熔盐电解还原硅材料。Magnéli相的 Ti_4O_7 材料具有很高的电子电导率,在熔盐中有很好的稳定性,是一种理想的耐腐蚀、尺寸稳定、长寿命的形稳(dimensionally stable)电极,对在电化学反应过程中产生的气体进行检测,发现采用石墨阳极沉积硅时会有CO和 CO_2 气体溢出,会影响该工艺的量产。而采用 Ti_4O_7 作为电极的电解过程中只有氧

气生成,反应方程式如(4)和(5),分别对应 Ti_4O_7 的氧化和氧气逸出。



致密的 Ti_4O_7 电极比多孔电极稳定性更好,这是因为在致密的 Ti_4O_7 电极外表面层会氧化生成一层薄 TiO_2 层,随着电解的进行,在表面会继续生成 CaSiTiO_5 ,如反应式(6)。结合XRD的测试,结果表明致密的 Ti_4O_7 电极在持续30 h的电解过程中能够保持形态稳定。



在多孔的 Ti_4O_7 电极表面则会形成靠内的 Ti_7O_{13} 和靠外侧的稳定 TiO_2 。通过调控阴极电流密

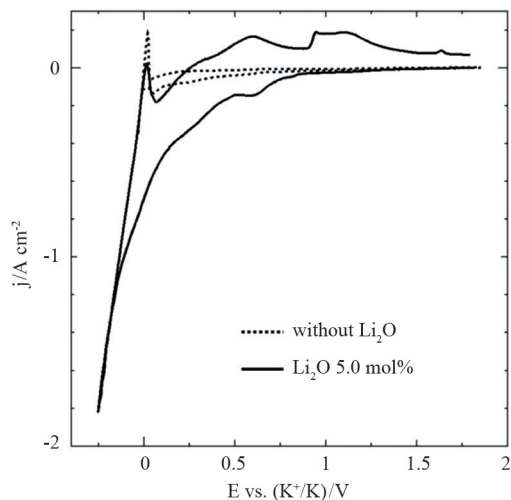


图7 873 K下,在LiF-NaF-KF-SiO₂熔盐中加入Li₂O前后的循环伏安曲线(扫描速率为0.1 V·s⁻¹)

度的大小,在恒电位下电解分别能够制备得到硅纳米/微米线、硅颗粒以及硅薄膜,并进一步调节颗粒尺寸、薄膜厚度等。

同时,可以采用原位和非原位的方法对电极进行再生,施加周期性的电流回扫(原位)或在氢气气氛、1150℃下热处理能够将TiO₂还原为Ti₄O₇,反应式见(7),令Ti₄O₇电极成为可持续进行电解反应的阳极材料。



尽管对Ti₄O₇电极进行原位电化学再生会令总的电还原沉积硅过程能耗略有增加(约7~9 kWh·kg_{Si}⁻¹,采用石磨棒作为阳极时能耗为6~7 kWh·kg_{Si}⁻¹),但仍明显低于碳热还原法制备硅料的能耗(13~16 kWh·kg_{Si}⁻¹),在增加有限能耗的情况下实现阳极形态稳定且可原位再生,对于这一技术的实际应用具有较大意义。

除了设计优化反应效率,在更加精准的形貌调控方面,通过在反应前驱体中加入金属镍作为催化剂,能够大批量地制备出高质量的硅纳米线^[11]。在CaCl₂熔盐中,以多孔Ni/SiO₂作为反应源,通过调控SiO₂与Ni的摩尔比以及电解温度,可以制备得到尺寸、形貌各异的硅纳米材料。金属镍添加剂一方面能够增加反应物的导电性,从而提高反应速率,另一方面能够抑制无规则枝晶生长,当SiO₂与Ni摩尔比为10、温度为1173 K时,能够制备直径在80~

350 nm、长径比为100左右的优质硅纳米线,如图8^[11]所示,其形貌可与气相沉积技术制备出的硅纳米线相比拟。

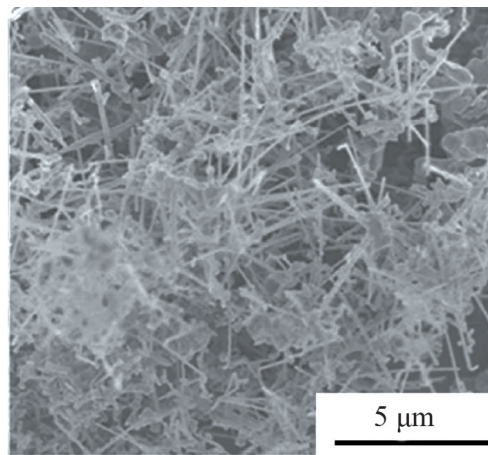


图8 在CaCl₂熔盐中电解得到的硅纳米线的扫描电镜照片(SiO₂与Ni摩尔比为10、温度为1173 K、电压为1.5 V)

2.2 熔盐电解法制备硅基复合材料的发展及能源领域应用

从2007年起,就开始逐渐有将熔盐电解法制备的硅材料应用于光伏、锂离子电池硅负极的研究工作了。然而,随着市场上硅太阳能电池片的成本逐渐降低,太阳能级硅料的价格远不再是光伏行业重视的那一块短板,因此熔盐电解法在光伏领域应用的市场动力尚未到来。反之,电动汽车用锂离子电池的发展要求越来越高,硅碳复合材料近年来已经走向实际应用。2019年,熔盐电解制备硅材料在锂离子电池负极材料上的应用研究有了更进一步的发展,主要集中在一步法在熔盐中还原得到性能优异的硅基复合材料,并能调控得到更加稳定的形貌结构。

采用金属镍作为催化剂,可以将制备得到的长、直硅纳米线应用于锂离子电池负极材料^[16],由于具有高纯度、高长径比的优良形貌结构,熔盐中电解还原得到的硅纳米线能够实现90.53%的首次库伦效率,在与碳材料复合后能在100次充放电后可以达到90.38%的容量保持率,说明金属镍催化剂有望在规模化生产锂离子电池用硅纳米线材料中发挥作用。

2019年,采用熔盐电解法制备得到的硅-碳负

极材料在结构上都有匠心独运的结构设计和实现方法,以 SiO_2 @多巴胺为前驱体,在二元 NaCl-CaCl_2 熔盐中一步法同时实现热解与电解,就能够制备得到 Si@C@Si 的零维纳米复合材料^[17]。热解/电解同步过程的示意如图9(a)^[17]所示, SiO_2 纳米颗粒在电还原下生成 Si 纳米颗粒,包覆在 SiO_2 颗粒表面的多巴胺在热解后形成氮掺杂的碳包覆在还原得到的硅纳米颗粒表面,热解过程中在 SiO_2 /多巴胺界面处产生的氧离子会与邻近的 SiO_2 反应生成可溶的 SiO_3^{2-} 离子,溶解于液相的 SiO_3^{2-} 离子则会迁移到碳层外表面,经由溶解-电还原过程沉积在氮掺杂碳包覆层表面,形成 Si@C@Si 的复合纳米结构,由于氮掺杂碳材料夹在硅颗粒内核与硅薄膜外壳层中间,这种结构能够起到缓冲充放电过程中,体积变化的作用。碳层也可以提高复合材料的导电性,在 $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 比电流下,经过100次充放电循环仍能保持 $904 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量,当充放电的比电流提升至 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,仍具有高达 $887 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆比容量,具有很好的循环稳定性和倍率性能,如图9(b)^[17]。除了采用经过调控的氧化硅-碳复合前驱体来实现硅碳复合材料的电解还原,碳布也可以作

为载体来负载还原生成的纳米硅材料^[18]。将纳米 SiO_2 颗粒加入熔盐中形成 SiO_2 饱和的电解质,以碳布作为阴极进行电解还原,还原的硅就会沉积在碳布上,如图10所示。碳布纤维在硅沉积之后表面变得粗糙、表面覆盖有一层类毛发的纳米硅,直径仅有 $20\sim 30 \text{ nm}$,尺寸比采用普通的片状 SiO_2 前驱体还原得到的硅纳米线尺寸小5倍,这是因为碳布作为阴极在电还原过程中具有比普通的片状 SiO_2 还原时(在三相界限处开始还原)更多的还原位点,因此硅核过程比硅纳米线生长要快得多,更容易得到低尺寸的硅纳米线。这些硅纳米线与碳布纤维紧密地结合在一起,表面只有极薄(约 1 nm)的氧化层。这是因为在碳布与硅纳米线的界面处有少量 SiC 生成,既能将碳布与硅纳米线紧密连接,又能够阻止硅纳米线发生过多表面氧化。比起普通石墨阴极还原片状 SiO_2 得到的硅纳米线,复合在碳布上的硅纳米线具有尺寸小、氧化层薄、与碳层结合紧密等优点,能够提供更短的锂离子传输距离、更强的体积缓冲能力,从而获得高倍率充放电性能以及容量稳定性能,并且可以直接用做无粘结剂、无导电剂的自支撑锂离子电池负极材料,在电

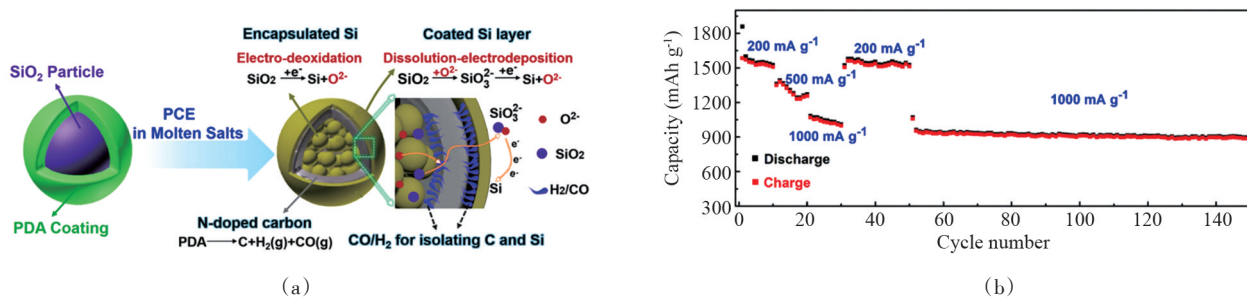


图9 以 SiO_2 @多巴胺为前驱体,熔盐中热解-电解同步制备 Si@C@Si 的过程示意(a)与倍率性能(b)

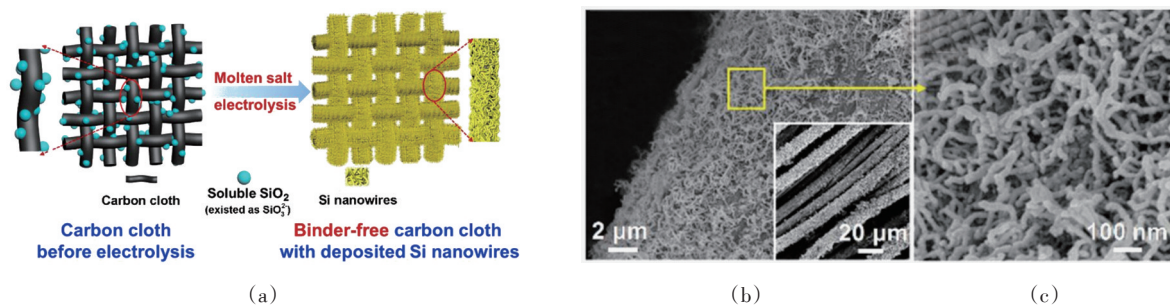


图10 以碳布为基底生长无粘结剂碳布/硅纳米线的过程示意(a)以及扫描电子显微镜照片(b)(c)

池中提供更高的比能量密度。沉积在碳布上的硅纳米线在经过 200 次充放电循环后仍能在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下保持 $711 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量,解决了硅材料在锂离子电池中应用的实际问题,是一种具有前景的硅碳复合材料。

除了碳复合材料,金属材料同样能为硅基复合材料提供高电子电导率,而传统的硅/金属复合材料制备过程往往更为复杂和昂贵。采用 SiO_2 和金属氧化物作为前驱体在熔盐中进行电化学还原,可以简便地一步制备得到硅/金属复合材料,如 $\text{SiO}_2/$

TiO_2 粉末混合压片后作为前驱体^[19],在 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 熔盐中 700°C 下进行电解,得到 $\text{Si/Ti}_5\text{Si}_3$ 复合产物,由 80 nm 宽、 800 nm 长的硅纳米棒和尺寸约 100 nm 的硅钛纳米复合颗粒组成,如图 11(a)^[17],纳米棒与颗粒之间的间隙能够为硅在锂化过程中的体积膨胀提供空间,而 Ti_5Si_3 颗粒能够促进电子和锂离子的传输。这种复合材料在 50 次充放电循环之后,仍然保持 $638.1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量,且稳定性与电化学性能优于其他方法制备得到的硅/钛复合负极材料,如图 11(b)^[17]。

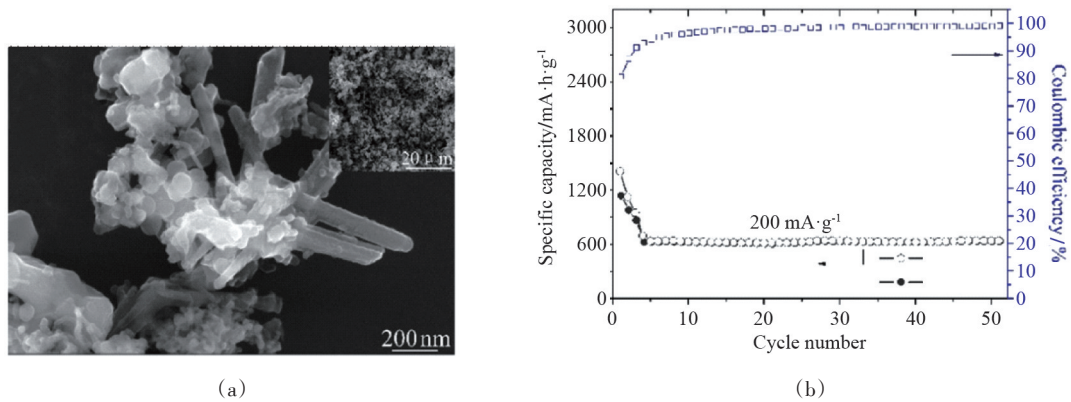


图 11 $\text{Si/Ti}_5\text{Si}_3$ 复合产物的扫描电子显微镜照片(a)及循环性能(b)

3 结论

对在熔盐中电化学还原固体氧化物制备硅材料的方法及其在能源领域的应用作了原理上的介绍,并对 2019 年发表的相关研究发展作了选择性分析和评述。通过直接电化学还原熔盐中的 SiO_2 来制备硅的方法比传统方法更具优势:污染更低、工艺更简单、原料更容易获得,并且可以直接制备纯度更高的硅材料。通过控制反应条件,还可以大规模制备不同形貌和结构的硅纳米材料。因此,熔盐电解法可以发展成为一种新的硅纳米材料制备的重要方法。

2019 年,从机理上探索了提升反应效率的可能性,熔盐中溶解氧离子能调控硅离子配位结构控制反应进程,通过原位再生反应阳极实现熔盐中的电还原过程连续性,利用催化剂规模化生产形貌、

尺寸更契合能源应用需求的硅纳米线;在应用基础的方面,利用熔盐中反应高活性、高效率的特点,实现了硅基复合结构的巧妙设计与一步法制备,获得了优异的电化学储能性能。这些研究作为该方法的工业化进程奠定了基础,将有力推动其工业化进程。

参考文献 (References)

- [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] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon [J]. Nature materials, 2003, 2: 397-401.
- [3] Yasuda K, Nohira T, Amezawa K, et al. Mechanism of di-

- rect electrolytic reduction of solid SiO_2 to Si in molten CaCl_2 [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, 152: D69–D74.
- [4] Chen G Z, Gordo E, Fray D J. Direct electrolytic preparation of chromium powder[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, 35: 223–233.
- [5] Xiao W, Jin X B, Deng Y, et al. Electrochemically driven three-phase interlines into insulator compounds: Electroreduction of solid SiO_2 in molten CaCl_2 [J]. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1750–1758.
- [6] 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: 733–736.
- [7] Yang J Y, Lu S G, Kan S R, et al. Electrochemical preparation of silicon nanowires from nanometre silica in molten calcium chloride[J]. *Chemical Communications*, 2009, 22: 3273–3275.
- [8] 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: E55–E59.
- [9] Zhao J, Li J, Ying P L, et al. Facile synthesis of freestanding Si nanowire arrays by one-step template-free electroreduction of SiO_2 in a molten salt[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49: 4477–4479.
- [10] Dong Y, Slade T, Stolt M J, et al. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO_3 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 14453–14457.
- [11] Fang S, Wang H, Yang J Y, et al. Electrochemical preparation of silicon nanowires from porous Ni/ SiO_2 blocks in molten CaCl_2 [J]. *Rare Metals*, 2019, 38: 776–782.
- [12] Jiang T, Xu X, Chen G Z. Silicon prepared by electroreduction in molten salts as new energy materials[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 47: 46–61.
- [13] Zhu G, Luo W, Wang L, et al. Silicon: toward eco-friendly reduction techniques for lithium-ion battery applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 24715–24737.
- [14] Suzuki Y, Inoue Y, Yokota M, et al. Effects of oxide ions on the electrodeposition process of silicon in molten fluorides[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166: D564–D568.
- [15] Ge J, Zou X, Almassi S, et al. Electrochemical production of Si without generation of CO_2 based on the use of a dimensionally stable anode in molten CaCl_2 [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131: 16369–16374.
- [16] Zhang J, Fang S, Qi X, et al. Preparation of high-purity straight silicon nanowires by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 171–179.
- [17] Weng W, Zeng C, Xiao W. In situ pyrolysis concerted formation of Si/C hybrids during molten salt electrolysis of SiO_2 @polydopamine[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 9156–9163.
- [18] Weng W, Xiao W. Electrodeposited silicon nanowires from silica dissolved in molten salts as a binder-free anode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 2: 804–813.
- [19] Zhou Z R, Dong P, Wang D Y, et al. Silicon-titanium nanocomposite synthesized via the direct electrolysis of $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ precursor in molten salt and their performance as the anode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 362–370.

An overview of molten salt electrolysis for production of silicon based energy materials and relevant research in 2019

JIANG Tingting¹, CHEN George Zheng^{1,2,3*}

1. The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China
2. Electrochemical Technologies Group, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG2 7RD, UK
3. Electrochemical Technologies Group, Faculty of Science and Engineering, University of Nottingham Ningbo China, Ningbo 315100, China

Abstract This article introduces the preparation of silicon materials by molten salt electrolysis and its application in the energy fields. Molten salt electrolysis can achieve large-scale preparation of silicon nanomaterials from a feedstock of silicon oxide at fairly mild temperatures. The obtained silicon nanomaterials are controllable in purity and morphology and can be used in silicon-based photovoltaics and the negative electrode of a lithium-ion battery. Also presented is an overview of the relevant fundamental research progress in 2019.

Keywords silicon based energy materials; molten salt electrolysis; new energy materials ●



(责任编辑 王丽娜)