

Journal of Electrochemistry

Volume 20
Issue 3 *Special Issue on Fundamental
Electrochemistry*(Editor: Professor CHEN
Sheng-li, Wuhan University)

2014-06-28

The Ionic Diffusion Model for the Solid Oxide Cathode and Its Verification by the Electrolysis of Ta₂O₅ in Molten CaCl₂

Hua-lin CHEN

Zhi-yong WANG

Xian-bo JIN

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China,;
xbjin@whu.edu.cn

George Z. Chen

Recommended Citation

Hua-lin CHEN, Zhi-yong WANG, Xian-bo JIN, George Z. Chen. The Ionic Diffusion Model for the Solid Oxide Cathode and Its Verification by the Electrolysis of Ta₂O₅ in Molten CaCl₂[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(3), 266-271.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130886

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130886

Artical ID:1006-3471(2014)03-0266-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 266-271

Http://electrochem.xmu.edu.cn

固态氧化物阴极过程的离子扩散模型 及其Ta₂O₅熔盐电解验证

陈华林¹, 王志勇¹, 金先波^{1*}, 陈政^{1,2}

(1. 武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072;

2. 诺丁汉大学工学院化学与环境工程系, 诺丁汉NG7 2RD, 英国)

摘要: 固态氧化物阴极在氯化钙熔盐电解质中的脱氧速率可依据氧离子的稳态扩散模型(PRS模型)由固态氧化物阴极孔隙率 P , 还原后金属与还原前氧化物之间的摩尔体积比 R , 还原后阴极的体积收缩率 S 等参数直接计算. PRS模型重要意义还在于可提供极简单的公式以预测不同金属氧化物还原时固态阴极的优化孔隙率, 而固态阴极孔隙率对其脱氧速率有显著影响. 对于Ta₂O₅电解, 其固态阴极孔隙率不宜大于50%. 相关理论预测结果得到了固态Ta₂O₅在氯化钙熔盐中电解实验的良好验证, 表明PRS模型对固态化合物阴极的快速、高效电解具有重要的指导意义.

关键词: 固态氧化物; 熔盐电解; 扩散模型; Ta₂O₅; 钽粉

中图分类号: O646.5

文献标识码: A

2000年,《Nature》报道了在氯化钙熔盐中以固态二氧化钛为阴极, 石墨为阳极电解制备金属钽的新技术思路. 这与传统熔盐电解法(主要为电沉积法)的最大区别在于该方法氧化物原料不必溶于熔盐, 不涉及到变价金属离子在阴阳极间的循环; 其固态氧化物原位还原为固态金属, 不涉及金属电沉积的枝晶生长等. 该技术原则上适用于绝大部分高熔点金属及合金的制备, 因此受到了广泛重视, 并已成功应用于Ti、Si、Ta等多种金属单质及合金的制备^[1-17].

目前, 相关基础研究主要集中于氧化物或混合氧化物还原的中间产物、合金化过程等微观反应历程. 最近, 同步辐射源X射线衍射技术被引入用来现场研究固态氧化物还原的相转变过程, 从而为确定氧化物的还原历程提供了更直观的依据^[16]. 然而必须注意到, 对固态化合物电解批量制备金属材料而言, 固态阴极必然具有一定的宏观体积, 如实际过程中使用的氧化物压片电极^[1-17], 其电解过程总体上为氧离子从固态阴极内脱出、经熔盐迁移至阳极放电排出. 因此, 有必要研究固态阴

极中氧的传质速率, 并与实际电解速率比较, 从而确定固态阴极电解还原受电化学反应控制, 还是受氧传质的控制.

此前, 学术界存在着一种观点: 氧在阴极内部传质是一个固相扩散过程^[1-2, 18-19]. 事实上, 大多数氧化物均为绝缘体或导电率很低的半导体, 其电解还原时, 反应首先发生在集流体/固体氧化物/熔盐三相接触区域. 研究表明, 氧化物的摩尔体积往往大于金属的摩尔体积, 无论致密还是多孔的固态氧化物阴极, 还原时都将生成多孔金属(若生成完全致密金属, 则电解难以持续进行), 后者在尚未还原的氧化物上形成包覆层^[20-22]. 由于熔盐会自动填充到该新产生的多孔金属层中, 从而形成新的金属/固体氧化物/熔盐三相电化学反应界线(Three-Phase Electrochemical Interlines, 3PIs). 其中, 该金属层不仅成为后续氧化物还原的电子传输媒介, 而且为O²⁻的扩散传输提供了有效的液相通道. 随着这种动态3PIs不断向固态阴极内部推进, 整个固态阴极逐步还原, 直至完全变成金属. 依据三相界线模型, 氧在固态阴极中的传质只需

收稿日期: 2013-09-02, 修订日期: 2013-11-06 * 通讯作者, Tel: (86-27)68756319, xbjin@whu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 21173161)及教育部新世纪人才计划项目(No. NCET-11-0397)资助

考虑O²⁻在电解生成的多孔金属层内熔盐中的液相扩散^[23]。而且,由于O²⁻的液相扩散系数比O在固态氧化物或者金属中的扩散系数高10⁶~10⁸倍^[19],实际电解过程中应充分保障固态阴极内氧离子的液相扩散通道,以实现快速脱氧^[10]。

作者课题组此前建立了一种PRS模型^[24],可将固态阴极内离子的极限扩散速率与固态氧化物孔隙率 P ,金属/氧化物摩尔体积比 R ,阴极还原后的体积收缩率 S 等参数关联。本文将进一步论述PRS模型的物理图像,并结合固态Ta₂O₅在氯化钙熔盐中的电解,实际探讨PRS模型在指导固态氧化物阴极优化结构设计、预测固态阴极所需电解时间等方面的重要应用。

1 理论

1.1 PRS模型

假定固态氧化物阴极试片宏观均匀,电解还原时的三相电化学反应界线(3PIs)按一维方向推进(如图1),且金属氧化物(金属氧化物用通式MO₂表示)、可能的中间产物及其最终金属产物M均为固态。假定在足够的阴极极化条件下,3PIs附近的氧化物及可能的任意中间产物均能迅速还原成金属和O²⁻^[24]。

在该快速电化学反应条件下,固态金属氧化物的实际电解必然导致CaO沉淀物的生成,这在二氧化钛还原过程中已被同步辐射源X射线衍射结果所证实^[16]。此前,作者课题组也观察到CaO沉淀物生成时石英片还原的阴极钝化现象^[23]。此时,固态阴极内氧离子的扩散将相当于与金属氧化物具有相同氧含量CaO的溶解与扩散,其扩散模型如图1所示,CaO附近氧离子的浓度将保持为其在氯化钙熔盐中的饱和浓度 C_{sat} ,亦即CaO的溶解平衡浓度 C_{eq} ,在此条件下所获得的氧离子的扩散速率也是固态阴极脱氧的最快速率,这里称之为极限扩散速率。

假定 $D_{O^{2-}}$ 为大量电解质中的氧离子扩散系数,当固态阴极内氧离子的扩散层厚度为 x 时,通过单位面积O²⁻的最大流量 $J(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1})$:

$$J = \frac{D_{O^{2-}} P_m C_{eq}}{f x} \quad (1)$$

方程(1)中, P_m 为还原生成的多孔金属层中的孔隙率, f 是孔的曲折因子。如果氧化物试片(MO₂,密度 ρ_o ,分子量 M)本身具有孔隙率 P_o ,厚度为 dl 的试片中的氧的总量为 $dN(\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2})$:

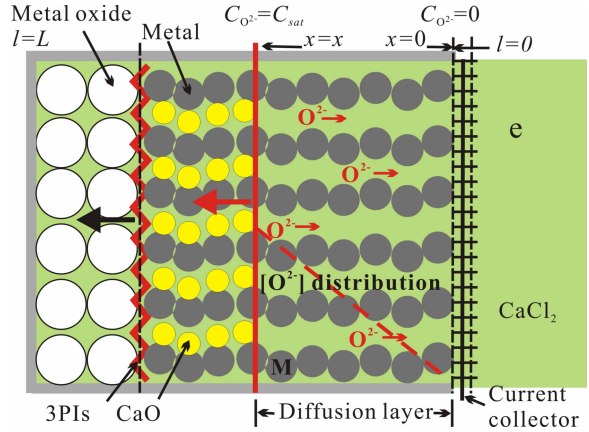


图1 金属氧化物固态阴极快速还原条件下所释放氧离子在固态阴极中的分布示意

Fig. 1 The schematic showing the distribution of O²⁻ ions generated by fast reduction of the metal oxide in the solid cathode

$$dN = z\rho_o(1-P_o)dl/M \quad (2)$$

如果阴极电解还原生成的金属因烧结导致体积收缩,则氧化物试片的还原深度 l 将大于还原生成的多孔金属层 x (扩散层)的厚度。定义变量 S 为体积收缩率($0 \leq S < 1$, $S=0$ 表示体积不发生收缩),考虑到三维尺度上每一个方向的收缩是一致的,可以推导出 $x = (1-S)^{1/3}l$ 。由于 $dN = Jdt$,故:

$$\frac{z\rho_o(1-P_o)}{M} dl = \frac{D_{O^{2-}} P_m C_{eq}}{(1-S)^{1/3} f} dt \quad (3)$$

P_o 和 P_m 可以相互转换,如果令金属M与其氧化物MO₂的摩尔体积比为 R ,则:

$$P_m = 1 - \frac{R}{(1-S)}(1-P_o) \quad (4)$$

据一些关于多孔层内氧离子扩散系数的文献数据^[23]以及作者课题组关于多孔硅^[23]、多孔铁电极^[25]内氧离子扩散系数的实测结果,基本上可假定 $f = 1/P_m$ 。此时,对于单位表观面积载量为 $m(\text{g}\cdot\text{cm}^{-2})$ 的氧化物固态阴极,求解方程(3)可得其完全扩散脱氧所需时间:

$$t = \frac{zm^2(1-S)^{1/3}}{2MD_{O^{2-}}\rho_o C_{eq}} \cdot \frac{1}{(1-P_o)(1-R(1-P_o)/(1-S))^2} \quad (5)$$

据方程(5),将 t 对 P_o 求导并令为零,可以推出 t 极小时固态阴极最优孔隙率:

$$P_{opt} = \frac{3R+S-1}{3R} \times 100\% \quad (6)$$

此时,所需脱氧时间最短:

$$t_{\min} = \frac{27zm^2R}{8MD_{O_2}\rho_0C_{\text{sat}}(1-S)^{2/3}} \quad (7)$$

1.2 PRS模型讨论

PRS模型可用来预测不同固态金属氧化物阴极的还原时间,其中 S 需要通过一定的实验观察来确定.实际应用时,也可以根据方程(5)研究不同 S 值对某一氧化物电解过程的影响,并大致判断固态阴极的优化孔隙率范围.根据实验观察, TiO_2 和 Ta_2O_5 固态阴极电解时的 S 分别约0.3和0.1^[24],由此可计算二者的脱氧速率-孔隙率曲线如图2所示,

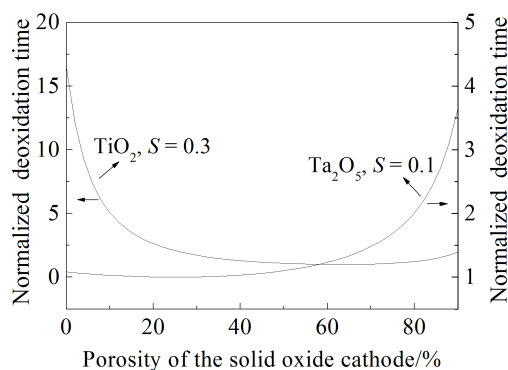


图2 PRS模型预测的五氧化二钽和二氧化钛固态阴极脱氧时间-孔隙率曲线

Fig. 2 The deoxidation time of Ta_2O_5 and TiO_2 against the porosities of the oxide pellets as predicted by the PRS model

可见,孔隙率改变可引起固态阴极脱氧速率几倍至上十倍的变化.据 TiO_2 电解的文献报道,其电解时间通常很长,从十几到上百小时,致使电流效率非常低,甚至低于15%^[1,15-17].如图2所示,二氧化钛固态阴极的优化孔隙率约为60%~70%.作者课题组的研究表明,采用该优化孔隙率设计时,二

氧化钛的电解还原速率显著加快,其电流效率可高达54%^[10].

图2还表明,固态 TiO_2 和 Ta_2O_5 阴极对孔隙率的要求有着显著的差异,说明不同金属氧化物的电解还原有较为本征的优化电极参数.本文将验证PRS模型在 Ta_2O_5 电解中的应用.

2 实验

2.1 Ta_2O_5 前驱体制备

Ta_2O_5 (纯度>99.99%,颗粒尺寸大约300 nm)圆形试片经模压、烧结而成,或添加 NH_4HCO_3 进行造孔(可热分解回收).电极相关参数列于表1.试片的单位面积载量 m 开始被设定为 $0.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (按双圆片面计算).但在高温烧结时,部分试片发生体积收缩,导致单位面积载量有所增加,如表1所示.

2.2 Ta_2O_5 试片电解

将700 g无水氯化钙粉末置于石墨坩埚(纯度97%,内直径90 mm,高度235 mm),并将其放置于可密封的不锈钢反应器中.氯化钙在高温水气环境中易水解,其升温除水的过程需要严格控制.先缓慢升温至200~300 °C,恒温48 h以上;随后通入高纯氩气(99.999%),逐渐升温至450 °C,恒温2 h,最后升温至850 °C即得无水氯化钙熔盐电解质.以石墨阳极和镍片阴极于2.6 V槽压进行预电解,直到其电流降至背景电流.将钼网紧密包裹 Ta_2O_5 试片进行恒槽压电解.整个电解均在氩气保护下进行,并使用高精度电池性能测试系统来控制槽压.电解制得的钼粉平均粒径200~300 nm,经水洗干燥以待后续测试、表征和分析.

2.3 Ta_2O_5 试片电解产物表征

使用X射线粉末衍射(XRD,X-ray 6000,Cu $K_{\alpha 1}$, $\lambda=0.15405 \text{ nm}$)分析产物结构组成;使用扫描电子

表1 不同孔隙率的 Ta_2O_5 试片的相关参数

Tab. 1 Parameters of different Ta_2O_5 pellets with different porosities

Sample number	Ta_2O_5 pellet mass/g	Sintering condition /°C, h	Diameter /mm	Thickness /mm	Porosity /%	Load /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)
1	0.69	1400, 2	10.65	0.93	0.04	0.39
2	0.69	1400, 2	11.68	1.0	23	0.32
3	0.69	900, 2	13.06	1.18	46	0.26
4*	0.7	900, 2	13.15	2.18	71	0.26

* Pore-forming with NH_4HCO_3

显微镜 (SEM) 及其附带的 X 射线能量散射分析仪 (SEM EDAX GENESIS 7000) 进行产物形貌及元素组成分析; 使用氧分析仪 (RO-416DR, LECO, USA) 测试产物氧含量。

3 结果与讨论

针对表 1 中 3 种面积载量的 Ta₂O₅ 试片, 可用 PRS 模型预估其脱氧速率 (图 3)。由于金属 Ta 熔点高达 2980 °C, 在 850 °C 电解 Ta₂O₅ 所生成的钽粉仅发生轻微烧结, 因此可假定电解过程中固态阴极的体积收缩率 $S = 0.1$ 。其他参数包括本体氯化钙中氧离子的扩散系数 $D_{O^{2-}}$ 及饱和浓度 C_{sat} 分别选择 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [26]。可见, 随着氧化物载量增加, 固态阴极的脱氧时间也明显增加。Ta₂O₅ 固态阴极的优化孔隙率范围大约为 16% ~ 34%, 此孔隙率范围内, 电解还原时间几乎等于最短的时间。当孔隙率的范围延伸至 0 ~ 50% 时, 脱氧时间的增加量依然不超过最佳孔隙率时的 10%。而从图 3 可以看到, 过大的孔隙率对 Ta₂O₅ 的电解还原是非常不利的, 这主要是由于此时扩散层厚度显著增加所致。此外, 过大孔隙率也易引起颗粒间的接触电阻增加。

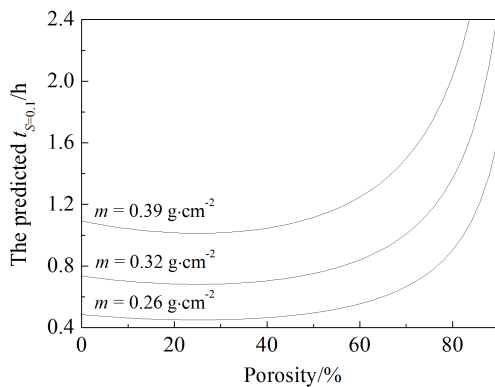


图 3 PRS 模型预测的不同载量 Ta₂O₅ 阴极的脱氧时间-极孔隙率曲线 (850 °C CaCl₂, $C_{sat} = 4.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $D_{O^{2-}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 The plots of the PRS model predicted deoxidation time of Ta₂O₅ cathodes with indicated mass loads against the precursor porosity (850 °C CaCl₂, $C_{sat} = 4.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $D_{O^{2-}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

据图 3, 表 1 中 4 试片的完全脱氧时间分别为, 试片 1 (载量 $0.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 孔隙率 0%) 约 1.1 h; 试片 2 (载量 $0.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 孔隙率 23%) 约 0.69 h; 试片 3 (载

量 $0.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 孔隙率 46%) 约 0.48 h; 试片 4 (载量 $0.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 孔隙率 71%) 约 0.65 h。图 4 给出这 4 试片在 2.9 V 槽压电解 30 min 所得产物的 XRD 谱图。从物相分析结果来看, 只有试片 3 完全还原为金属钽, 而其他 3 样品的还原程度大小顺序: 试片 4 > 试片 2 > 试片 1。氧含量测试表明, 试片 3 电解产物的氧质量含量约为 0.6%, 可确认该产物为金属钽。而试片 2 及 4 电解产物的氧含量均大于 2%, 表明其中至少还有 10% 以上的 Ta₂O₅ 尚未还原。这些实验结果与 PRS 模型的理论预测 (试片 3 > 试片 4 > 试片 2 > 试片 1) 完全一致。

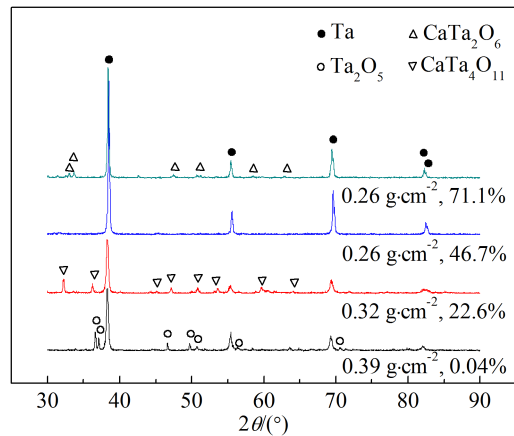


图 4 不同载量、孔隙率的 Ta₂O₅ 阴极试片 2.9 V 槽压 0.5 h 电解产物的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of electrolytic products from the Ta₂O₅ pellets with indicated loads and porosities in 850 °C CaCl₂ at 2.9 V for 0.5 h

图 5 是试片 1、3 和试片 4 经 2.9 V 槽压 0.5 h 电解后产物的 SEM 照片。可见, 致密的 Ta₂O₅ 试片 (试片 1) 内部仍可观察到大量块状 Ta₂O₅, 而试片 4 孔隙率较大, 其外层 Ta₂O₅ 还原生成的 O²⁻ 不仅扩散进入本体熔盐, 而且还向固态阴极内部扩散, 与尚未还原的 Ta₂O₅ 在 Ca²⁺ 参与下发生化学反应生成 (CaO)_xTa₂O₅ 复合物。只有试片 3 被完全还原为金属, 生成的钽粉颗粒为团聚态, 其原生粒子尺寸约为 200 ~ 300 nm。这里需要指出的是, 如方程 (5) 及图 3, 试片的还原速度除了与孔隙率相关外, 还与氧化物试片的载量的平方成反比。而孔隙率在 50% 以内时, 相同载量的试片还原速度无显著差别, 而试片 3 的载量最低, 因此最易还原完全。

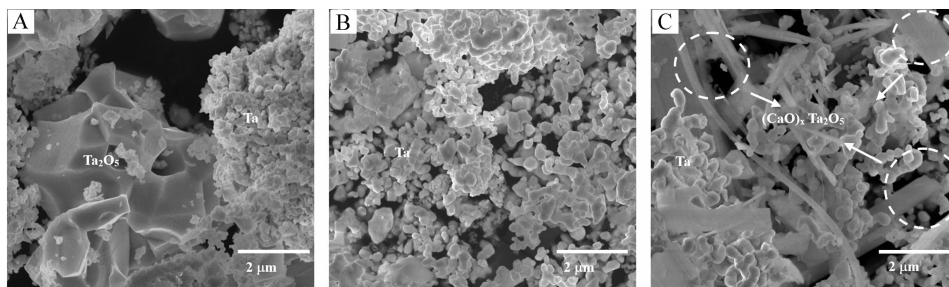


图5 不同载量、孔隙率(A. 试片1, $0.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0%; B. 试片3, $0.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 46%; C. 试片4, $0.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 71%)的 Ta_2O_5 阴极试片2.9 V, 0.5 h电解产物的SEM照片

Fig. 5 SEM images of the electrolytic products from Ta_2O_5 pellets with mass load and porosity of $0.39 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 0%(A); $0.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 46%(B); $0.26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, 71%(C) in 850°C CaCl_2 at 2.9 V for 0.5 h

上述固态试片电解时间若延长至2 h, 则所有试样均可完全还原为金属钽粉, 且其氧含量均低至0.2%~0.3%。这与PRS模型的预测结果(图3)也是一致的。

4 结 论

固态氧化物阴极的极限脱氧速率可依据PRS模型由固态氧化物阴极的孔隙率 P , 还原后金属与还原前氧化物之间的摩尔体积比 R , 还原后阴极的体积收缩率 S 等参数进行理论计算, 该脱氧速率受到固态阴极孔隙率的显著影响。尤其是, PRS模型提供了一个非常简单的公式, 可较精确地预测不同金属氧化物熔盐电解还原时其固态阴极的最优化孔隙率。相关理论计算与 TiO_2 及 Ta_2O_5 等电解的实验结果基本吻合, 充分表明氧离子在多孔金属层内的扩散传质往往是金属氧化物电解还原的速率控制步骤, 而优化的阴极孔隙率可极大的提高电解反应速率。对 Ta_2O_5 熔盐电解, 固态阴极孔隙率在不大于50%时, 其电解还原均可快速进行。本研究对理解固态化合物电解过程, 提高各种金属和合金的电解制备速率与效率具有普遍意义。

参考文献(References):

- [1] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W, et al. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. *Nature*, 2000, 407(6802): 361-364.
- [2] Norhira T, Yasuda K, Ito Y, et al. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(6): 397-401.
- [3] Yang J Y, Lu S G, Kan S R, et al. Electrochemical preparation of silicon nanowires from nanometre silica[J]. *Chemical Communications*, 2009, 22: 3273-3275.
- [4] Hu X F(胡小锋), Xu Q(许茜). Preparation of tantalum by electro-deoxidation in a $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ melt[J]. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*, 2006, 42(3): 285-289.
- [5] Zou X L, Lu X G, Li C H, et al. A direct electrochemical route from oxides to Ti-Si intermetallics[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(18): 5173-5179.
- [6] Song Q S, Qian X, Kang X, et al. Mechanistic insight of electrochemical reduction of Ta_2O_5 to tantalum in a eutectic $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ molten salt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1/2): 241-246.
- [7] Jiao S Q, Zhang L L, Zhu H M, et al. Production of NiTi shape memory alloys via electro-deoxidation utilizing an inert anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(23): 7016-7020.
- [8] Jiang K, Hu X H, Ma M, et al. "Perovskitization"-assisted electrochemical reduction of solid TiO_2 in molten CaCl_2 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(3): 428-432.
- [9] Schwandt C, Alexander D T L, Fray D J, et al. The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(14): 3819-3829.
- [10] Li W, Jin X B, Huang F L, et al. Metal-to-oxide molar molume ratio: The overlooked barrier to solid-state electroreduction and a "green" bypass through recyclable NH_4HCO_3 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3203-3206.
- [11] Wu T, Jin X B, Xiao W, et al. Thin pellets: Fast electrochemical preparation of capacitor tantalum powders [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(2): 153-160.
- [12] Dring K, Dashwood R, Inman D et al. Predominance diagrams for electrochemical reduction of titanium oxides in molten CaCl_2 [J]. *Journal of the Electrochemistry Society*, 2005, 152(10): D184-D190.
- [13] Yan X Y, Fray D J, et al. Electrochemical studies on reduction of solid Nb_2O_5 in molten $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ eutectic[J]. *Journal of the Electrochemistry Society*, 2005, 152(1):

- D12-D21.
- [14] Centeno-Sánchez R L, Fray D J, Chen G Z, et al. Study on the reduction of highly porous TiO₂ precursors and thin TiO₂ layers by the FFC-Cambridge process [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42(17): 7494-7501.
- [15] Mohanty J, Rath P C, Subbaiah T, et al. Preparation of titanium metal by electrochemical reduction of titanium dioxide[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2009, 62(3): 249-253.
- [16] Bhagat R, Dye D, Raghunathan S L, et al. *In situ* synchrotron diffraction of the electrochemical reduction pathway of TiO₂[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(15): 5057-5062.
- [17] Alexander D T L, Schwandt C, Fray D J, et al. The electro-deoxidation of dense titanium dioxide precursors in molten calcium chloride giving a new reaction pathway [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(9): 3286-3295.
- [18] Yan X Y, Fray D J, et al. Electrochemical studies on reduction of solid Nb₂O₅ in molten CaCl₂-NaCl eutectic[J]. *Journal of the Electrochemistry Society*, 2005, 152(10): E308-E318.
- [19] Kar P, Evans J W, et al. A model for the electrochemical reduction of metal oxides in molten salt electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(2): 835-843.
- [20] 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, 116(6): 751-754.
- [21] 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 Electrochemistry Society*, 2005, 152(4): D69-D74.
- [22] Xiao W, Jin X B, Deng Y, et al. Three-phase interlines electrochemically driven into insulator compounds: A penetration model and its verification by electroreduction of solid AgCl[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(2): 604-612.
- [23] Xiao W, Jin X B, 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.
- [24] Chen H L, Zeng Y, Li W, et al. A PRS model for accurate prediction of the optimal solid oxide cathode structure for the preparation of metals in molten chlorides[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 26: 33-36.
- [25] Gao H P, Jin X B, Zou S W, et al. Liquid diffusion of the instantaneously released oxygen ion in the electrolytic porous Fe from solid Fe₂O₃ in molten CaCl₂[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107: 261-268.
- [26] Ferro P D, Mishra B, Olson D L, et al. Application of ceramic membrane in molten salt electrolysis of CaO-CaCl₂ [J]. *Waste Management*, 1998, 17(7): 451-461.

An Ionic Diffusion Model for the Solid Oxide Cathode and Its Verification by the Electrolysis of Ta₂O₅ in Molten CaCl₂

CHEN Hua-lin¹, WANG Zhi-yong¹, JIN Xian-bo^{1*}, Chen George Z^{1,2}

(1. College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Department of Chemical and Environmental Engineering, and Energy and Sustainability Research Division, Faculty of Engineering, University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD, UK.)

Abstract: The deoxidation speed of a solid oxide cathode in molten CaCl₂ can be estimated by the PRS steady diffusion model of O²⁻, which correlates the deoxidation speed with the precursor porosity, P , the metal-to-oxide molar volume ratio, R , and the cathode volume shrinkage S . The PRS model indicates that the porosity of the oxide cathode has important influence on the deoxidation speed, and provides a very simple equation for the prediction of the optimal cathode porosity. For the electrolysis of Ta₂O₅, the porosity of the cathode is better to be within 50%. The model and its predictions have been well verified by the electrolysis of solid Ta₂O₅ in molten CaCl₂, suggesting the great significance of the PRS model for the high speed and high current efficiency electrolysis of solid compound cathode in molten salts.

Key words: solid oxide; molten salt electrolysis; diffusion model; Ta₂O₅; Ta powder