

熔盐电解法氧离子在氯化钙熔盐中的 扩散动力学研究

但林阳, 刘楠, 李泽全, 李雪敏
(重庆大学, 重庆 401331)

摘要: 以分子模拟为基础, 构建了 $O^{2-}/CaCl_2$ 的全原子模型, 以 Born-Mayer-Huggins (BMH) 势函数对体系进行描述, 研究了 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的扩散动力学行为。结果表明: 1073 K 时 O^{2-} 扩散系数为 $2.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与 Ferro 经验公式的计算值一致; 同时发现温度与 O^{2-} 的扩散系数呈正相关关系, 当温度为 1473 K 时, O^{2-} 扩散系数提高到 $5.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; 拟合得到 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的扩散活化能为 15.6 kJ/mol。在微观结构方面, 由于静电吸引的作用, 熔盐中 Ca^{2+} 会在 O^{2-} 周围形成正电配位层, 并束缚了 O^{2-} 的扩散; O^{2-} 从形成的 Ca^{2+} 配位层中逸出需要越过的能垒约为 1.7 J。本文不仅揭示了 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的扩散动力学行为, 也为计算机模拟研究改良熔盐配方提供基础。

关键词: 熔盐电解法; 分子模拟; 扩散系数

中图分类号: TF111.52+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)07-2409-06

传统的高熔点稀有金属冶炼采用重熔法、碳热还原法以及金属还原法等。这些方法都具有能耗大、污染重等问题。而熔盐电解法 (FFC) 以工艺简单灵活、环境污染小等特点受到广泛关注, 已经被成功应用到制备多种稀有金属及合金, 例如钛、锆、钽、铌、钛镉、钛钨等, 被认为是最有可能取代 Kroll 法工艺的电化学方法^[1-5]。

但是从目前的发展来看, 熔盐电解制备金属钛的速度依然不高, 尚未取得突破。Rajulu 等^[6]电解 240 h 实现了公斤级的 TiO_2 熔盐电脱氧, 虽然获得了金属钛, 但是能量损耗严重, 极大地降低了熔盐电脱氧的经济性, 这种缺陷直接阻碍了熔盐电解的工业化发展。Zhao 等^[7]采用碳掺杂方式在 4 V 的槽电压下电解 TiO_2 5 h, 可以获得纯度为 98.7% 的 Ti 粉, 并且利用超过熔盐的理论分解电压协助还原金属钛。但林阳等^[8]设计了多层阴极, 在 3.2 V 的电压下电解 6 h, 得到了含氧量在 0.35%~0.4% 的金属钛。因此提升熔盐电脱氧的速度, 一直是研究人员密切关注的问题之一^[9]。到目前为止, 已经发现氧化物试片的几何参数将会对熔盐电解过程产生重大影响, 大量的实验研究结果表明, 试片孔隙率越高, 厚度越薄, 所需要的电脱氧时间就越短, 但是当孔隙率超过一定范围后, 电脱氧速率反而下降,

这是由于过大的孔隙率损害了试片中的电子传递^[10-12]。为表征试片结构对熔盐电解的影响, Chen 等^[12]以 O^{2-} 的扩散理论为基础, 建立了 PRS 模型, 解释了阴极设计参数对电解时间的影响, 结果认为对阴极试片参数的调节, 直接影响了 O^{2-} 的扩散行为。Li 等人^[10]发现金属层与金属氧化物层的摩尔体积比 V_m/V_o 可以衡量金属氧化物脱氧的难易程度, $V_m/V_o > 1$ 电还原所形成的金属层是无孔的, 阻碍了 O^{2-} 的脱出, 迫使电解停止或是耗费大量的电解时间。此外, 从 Kar Pritish^[13]、Alexander 等^[14]的研究中也可以发现, O^{2-} 在熔盐中的扩散是影响熔盐电解核心问题之一。在熔盐电脱氧领域中, 广泛采用的 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的扩散系数是从 Ferro^[15]提出的拟合公式计算得出, 认为 1073 K 时 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的扩散系数为 $2.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 这项数值被 Xiao 等^[16]采用实验法证明合理, 并被许多文献所引用。但是到目前为止, O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的微观扩散机理与动力学行为尚未见报道, 而且 Ferro 的公式仅适用于 $CaCl_2$ 熔盐, 对于现在发展的混合熔盐 (例如 $LiCl_2+CaCl_2$ 等) 并不能有效描述。因此深入研究 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的动力学行为, 并提出新的 O^{2-} 扩散系数计算方法有重要的现实意义, 能够指导研究改良熔盐配方和对熔盐电脱氧的过程建模。

收稿日期: 2020-08-23

基金项目: 重庆大学教改项目 (02200051071017); 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN201800106)

作者简介: 但林阳, 男, 1991 年生, 博士生, 重庆大学电气工程学院, 重庆 401331, 电话: 023-65678952, E-mail: danliny@cq.edu.cn

直接测试 O²⁻的扩散十分困难,而且由于熔盐高达数千度的高温,且具有高腐蚀性,逐一测定各类熔盐在各温度下的扩散系数难以实现^[17]。因此本文从分子动力学计算入手,构建了 O²⁻/CaCl₂ 势函数,计算了 O²⁻在各温度下 CaCl₂ 熔盐中的扩散系数,并与 Ferro 公式进行比较,证明了计算方法的正确性,并进一步揭示 O²⁻在 CaCl₂ 熔盐中的扩散动力学行为。

1 动力学计算方法

1.1 分子力场

计算采用 Born-Mayer-Huggins (BMH) 势函数对熔盐体系的库伦作用、静电作用、以及范德华弥散作用进行描述。BMH 势函数模型,将熔盐体系认为是离子间的相互作用,其动力学过程依赖于离子的动力学行为。该势函数已经被诸多的研究证明可以用于计算碱金属氯化物体系的相关性质,是模拟研究熔盐体系时被广泛接受的力场模型^[18,19]。如式 (1) 所示:

$$E = \frac{q_i q_j}{r} + A \exp\left(\frac{\sigma - r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} + \frac{D}{r^8}, \quad r < r_c \quad (1)$$

式中, q_i, q_j 为原子电荷, r (nm) 为原子间距, r_c (nm) 是势函数截断半径; A (eV) 为短程斥力的力场参数; σ (nm) 为相互作用长度关联参量, ρ (nm) 为离子对作用长度关联参量。公式 (1) 第 3 和第 4 项描述体系的范德华耗散力, C (eV·nm⁻⁶), D (eV·nm⁻⁸) 为耗散参数。氯化钙熔盐所涉及的参数见参考文献[20-22]。力场参数交互项采用 Lorentz-Berthelot 混合规则。

1.2 分子建模与计算过程

模拟体系由 CaCl₂ 熔盐和 O²⁻离子组成,构建了纯 CaCl₂ 熔盐体系和含 O²⁻的 CaCl₂ 熔盐体系。成分如表 1 示,所建立的熔盐体系如图 1,分子动力学模拟流程如图 2。

首先对建立的体系进行结构优化,消除异常接触和不合理原子分布。在等温等压系综 (NPT) 下平衡弛豫 500 ps。随后在等容等温系综(NVT)下进行 1 ns 的动力学计算,计算动力学特性。所有计算过程均在 LAMMPS^[23]中进行。势函数截断半径为 1.0 nm, Ewald 方法求解长程相互作用势,计算精度为 1.0×10⁻⁴。原子初始速度随机赋值并满足高斯分布, Verlet 算法数值求

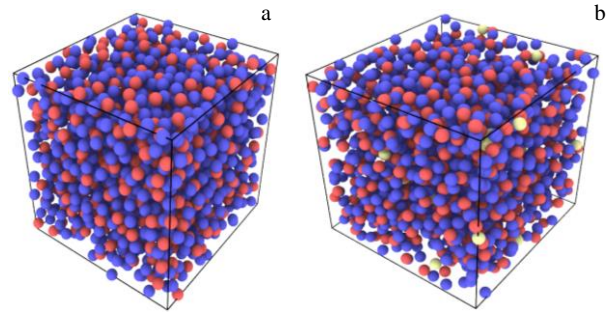


图 1 CaCl₂ 和 CaCl₂/O²⁻熔盐模拟体系

Fig.1 Snapshot of the simulation cell: (a) CaCl₂ and (b) CaCl₂/O²⁻ (red: Ca, blue: Cl, yellow: O)

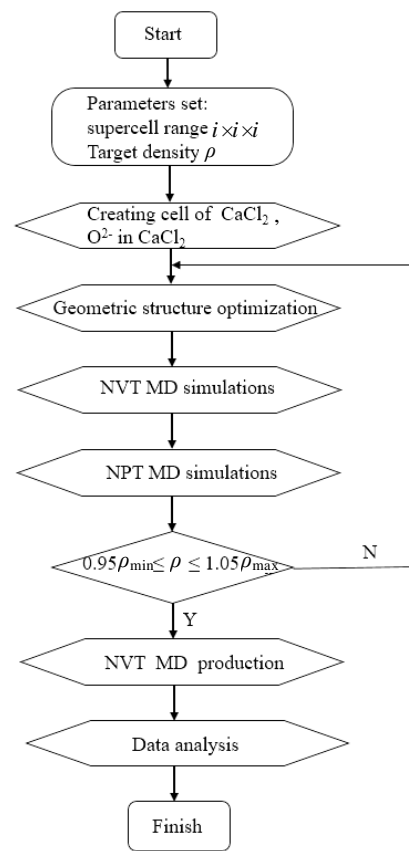


图 2 分子动力学模拟流程图

Fig.2 Flow chart of the molecular dynamics simulation code

解牛顿运动方程,时间步长为 1 fs。采用 Nose-Hoover 温控以及 Berendsen 压控方法控制体系温度与压力。

2 结果与讨论

2.1 计算模型有效性验证

为了保证计算分析具有实际意义,所模拟的熔盐体系必须处于符合实际的平衡态。其中一个重要标准

表 1 模拟体系组成

Table 1 Composition of the simulation systems			
System	$n_{Ca^{2+}}$	n_{Cl^-}	$n_{O^{2-}}$
CaCl ₂	648	1296	-
CaCl ₂ /O ²⁻	648	1316	10

是在平衡时间内, 体系的密度波动应小于 5%, 并趋于平衡。图 3 是模拟的不同温度下 CaCl_2 熔盐体系密度随模拟时间的变化关系。可见在 500 ps 的平衡时间内, 体系密度可以达到平衡且波动幅度小于 5%^[24]。图 4 是计算得到的 CaCl_2 熔盐密度随温度的变化关系。可以发现随温度升高, CaCl_2 熔盐密度逐步减小。已知实验在 1048 K 测得 CaCl_2 熔盐的密度为 2.005 g/cm^3 ; 计算得到 CaCl_2 熔盐在 1073 K 时, 密度为 2.016 g/cm^3 。计算值与实验值吻合, 说明构建的 CaCl_2 熔盐体系合理并具有宏观物理意义。

同时由图 4 可知, 温度升高至 1473 K 时, CaCl_2 熔盐密度为 1.79 g/cm^3 , 对比 1073 K 密度下降约 11%。这是由于温度增高, 体系中粒子的动能增强, 使得 Ca-Cl 间的粒子堆积层度下降, 最终引起体系的密度降低。基

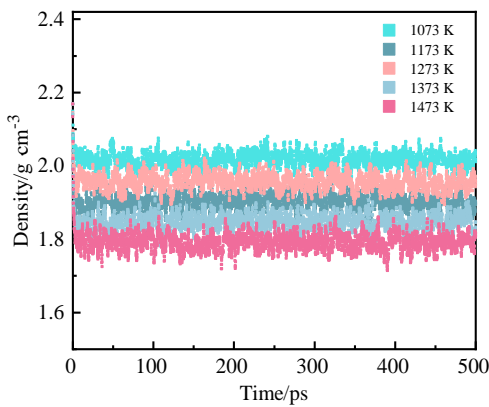


图 3 不同温度下 CaCl_2 熔盐体系密度随模拟时间的变化
Fig.3 Variation of densities of molten CaCl_2 at different temperatures with simulation time

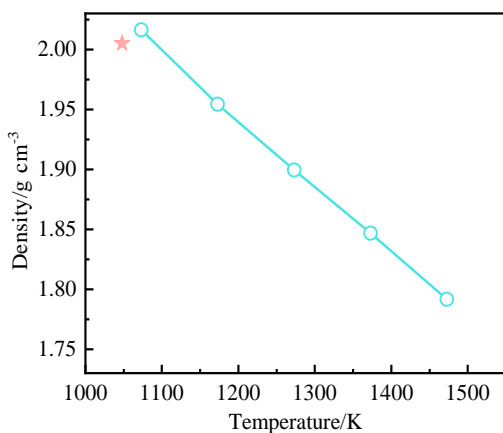


图 4 CaCl_2 熔盐体系密度随温度的变化关系
Fig.4 Variation of density of molten CaCl_2 with different temperatures

于模拟值可以拟合出估算 CaCl_2 熔盐密度与温度的关系式为:

$$\rho = -5.57 \times 10^{-4} T + 2.61 \quad (2)$$

2.2 氧离子的迁移特性

可以通过均方位移 (mean square displacement, MSD) 获得 O^{2-} 在熔盐中扩散特性, MSD 的斜率越高, 则分子的扩散系数越大^[25]。图 5 显示了在 1073~1473 K 范围内, O^{2-} 在 CaCl_2 熔盐中扩散的 MSD 曲线。可以发现, 随温度升高, MSD 曲线的斜率增加, 并在 1473 K 时达到最大。这说明 O^{2-} 的扩散速率随温度的升高而升高, 这与大多数粒子的扩散行为一致。进一步通过 MSD 曲线计算 O^{2-} 在 CaCl_2 熔盐中的扩散系数, 计算公式如式 (3) 所示:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N |R_i(t) - R_i(0)|^2 \quad (3)$$

式中, D (cm^2/s) 为扩散系数, N 为体系的总原子数, t 为计算时间, $R_i(t)$ 是粒子在 t 时刻的瞬时坐标。计算结果示于图 6, 并与 Ferro 通过实验获得的经验公式值进行比较。由图 6 可以发现, 计算得到的 O^{2-} 扩散系数与经验公式基本吻合且规律一致, 但是也有一定的差异性。分析认为, 这与实验所用的 CaCl_2 熔盐含有水合物以及杂质有关, 而且实验法测试 O^{2-} 的扩散系数是在电场下进行, 可能造成所获得的实验值偏高。

由图 6 可知, 随温度增加, O^{2-} 的扩散系数增加, 由 1073 K 时的 $2.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 提高到 1473 K 的 $5.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 提升了约 180%, 这说明电解温度升高有利于增强 O^{2-} 的扩散, 从而提高电解速率。但同时发现, 平均每 1 K 的温度升高仅带来 $9.125 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 的扩散系数提升, 在设备容许的温度范围内很难获得扩散系数数量级的增强改善。而且, 温度升高带来能耗增加, 电解设备寿命下降, 使得熔盐电解法操作困

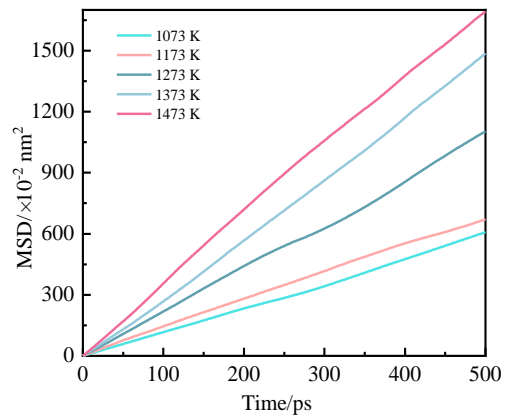


图 5 1073~1473 K 下 O^{2-} 在 CaCl_2 熔盐中的 MSD 曲线
Fig.5 MSD curves of O^{2-} in molten CaCl_2 at 1073~1473 K

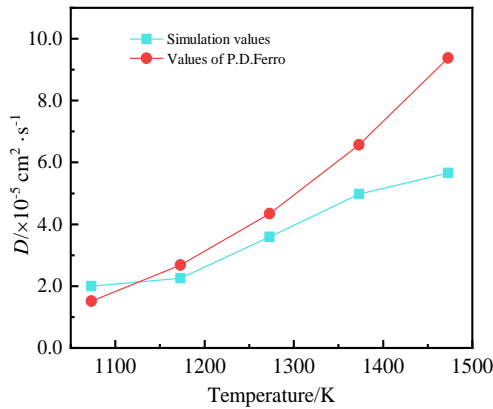


图 6 O²⁻在 CaCl₂ 熔盐中的扩散系数

Fig.6 Diffusion coefficient of O²⁻ in molten CaCl₂

难、经济性降低。因此，当前大多数实验控制温度均在 800~1000 K 的范围内，保持熔盐为熔融态即可。基于图 6 所获得的计算数据，通过式 (4) 拟合：

$$D = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中， $D(\text{cm}^2/\text{s})$ 为扩散系数， $E_a(\text{kJ}/\text{mol})$ 为活化能， A 为指前因子， $R(\text{kJ}/\text{mol}\cdot\text{K})$ 为摩尔气体常数。

由式 (4) 得到 O²⁻在 CaCl₂ 熔盐中的扩散活化能为 15.6 kJ/mol。

2.3 氧离子迁移的微观机制

由上述分析可知，通过提高温度来增加 O²⁻的扩散系数并非优良选择。因此，对 O²⁻在熔盐中的动力学行为做深入的分析十分必要，能够提供对 O²⁻扩散行为的机理解释。采用半径分布函数^[26] (radial distribution function, RDF) 表征 O²⁻在熔盐中形成的微观结构，结果如图 7a 所示。RDF 峰的形状可用于定性评估原子的微观排列。相对而言，高而尖的峰表明排列紧密而规则，低而钝的峰则表明排列不紧凑且不规则。由图可知，O²⁻-Ca²⁺的 RDF 形成第 1 峰窄而尖，说明 Ca²⁺在 O²⁻周围高度有序，反映出在 O²⁻离子周围形成了密集的 Ca²⁺团簇^[27]。这是由于受静电作用，Ca²⁺在 O²⁻周围形成了正电配位层，并且排斥 Cl⁻进入，迫使 Cl⁻形成在 Ca²⁺配位层外，形成第 2 配位层，如图 7b 所示。

同时，可以发现 O²⁻-Cl⁻的第 1 峰钝而宽，表明形成配位层的有序性不如 Ca²⁺所形成的第 1 配位层。而且由图可以发现，Ca²⁺和 Cl⁻在 O²⁻周围交替分布，随距离增加，形成的峰逐渐变得钝而宽，峰值最终归于 1，这是典型的熔盐短程有序，长程无序的结构特征。上述结果说明，O²⁻在短程范围形成了明显的正电配位层，抑制 O²⁻在熔盐中的扩散。由图 7a 可以看出，随温度

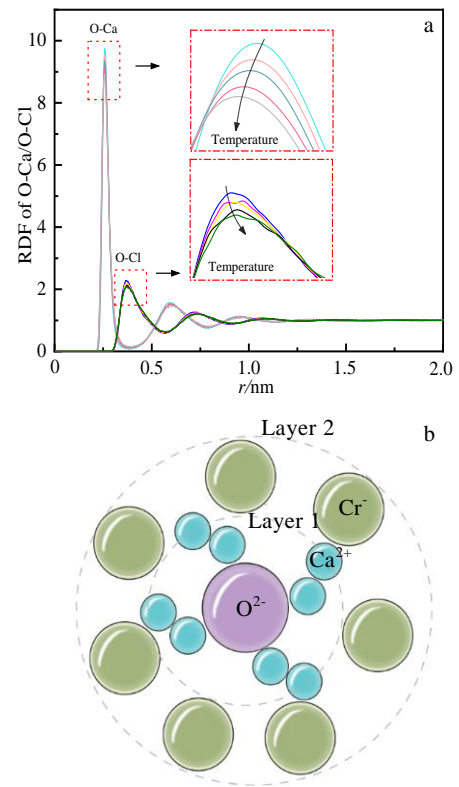


图 7 不同温度下 O²⁻在 CaCl₂ 熔盐中的 RDF 曲线和微结构示意图

Fig.7 RDF curves of O-Ca/O-Cl (a) and schematic diagram of microscopic structure (b)

升高，第 1 峰的高度有所下降，这意味着配位层对 O²⁻的束缚作用有一定削弱，这与熔盐中 O²⁻的扩散随温度升高而升高的现象吻合。

形成正电配位层的稳定性，直接影响 O²⁻在熔盐中的扩散，因此计算了 O²⁻在 Ca²⁺离子配位层中的停留时间分布。计算区域定义为以 O²⁻为中心、Ca²⁺离子分布的空间球体，球体半径对应于 O²⁻-Ca²⁺ RDF 的第 1 波谷。停留时间分布表征了第 1 壳程内 Ca²⁺离子在 O²⁻周围的停留时间分布。以时间校正函数进行计算，如下所示：

$$R(t) = \frac{1}{N_h} \sum_{i=1}^{N_h} [\theta_i(0) \times \theta_i(t)] \quad (5)$$

如果 Ca²⁺离子在时间 t 时位于 O²⁻的第一壳程内，则 $\theta_i(t)$ 是等于 1 的单位阶跃函数，否则为 0； N_h 是离子在第 1 壳半径的配位数或径向分布函数的积分。停留时间 τ (ps) 可以由停留时间分布 $R(t)$ 积分所获得，如下式所示：

$$\tau = \int_0^{\infty} \langle R(t) \rangle dt \quad (6)$$

计算获得的停留时间和停留时间分布示于图 8。可以发现，随温度升高，Ca²⁺在 O²⁻周围的停留时间减少，由 1073 K 下的 49.54 ps 下降到 1473 K 的 25.16 ps，

下降率约为 50%。温度低时, 由于体系粒子动能不足, O^{2-} 难以挣脱 Ca^{2+} 的束缚, 使得 O^{2-} 在 Ca^{2+} 配位层内的停留时间更长, 此时所形成的 Ca^{2+} 配位层更稳定, 滞留并束缚 O^{2-} 扩散的作用更明显。而温度升高, 粒子动能增强, 容易从配位层中逃逸, 使 Ca^{2+} 在 O^{2-} 周围的停留时间减少, 配位层对扩散的抑制效应削弱, 这有助于 O^{2-} 获得较大的扩散系数。

为表征 Ca^{2+} 配位层的强度, 采用离子键强度来进行分析。离子键强度可以通过阴离子与阳离子第 1 配位层之间交换的平均力势 (potential of mean force, PMF) 来进行计算, 计算式如下:

$$\beta w^{eff}(r) = -\ln g(r) - 2\ln\left(\frac{r}{r_{min}}\right) \quad (7)$$

式中, $\beta = 1/k_B T$, k_B 为玻尔兹曼参数, r_{min} 为第 1 峰的波谷半径, 代表了第 1 配位层的边界。通过公式(7)中的 $\beta w^{eff}(r)$ 计算离子键逃逸需要克服的能垒 $E_{barrier}$ (J), $E_{barrier}$ 越大, 说明配位层的强度越强, 离子越难以从中逃逸。图 9 展示了不同温度下 $O^{2-}-Ca^{2+}$ 的 PMF 曲线。

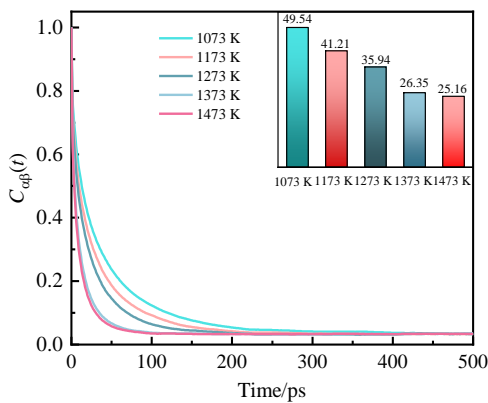


图 8 Ca^{2+} 笼在 O^{2-} 周围的时间校正函数

Fig.8 Time correlation function of Ca^{2+} around O^{2-}

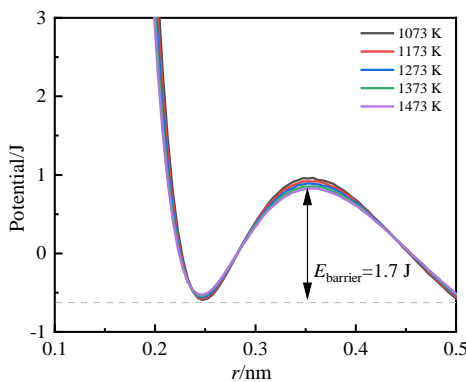


图 9 不同温度下 $O^{2-}-Ca^{2+}$ 的 PMF 曲线

Fig.9 PMF curves of $O^{2-}-Ca^{2+}$ at various temperatures

波谷和波峰的高度差代表了 $E_{barrier}$ 。可以看出, 不同温度下 PMF 曲线非常相似, $E_{barrier}$ 在 1.7 J 左右。随温度增加, $E_{barrier}$ 的值略有减小, 说明 O^{2-} 逃逸所需要的能量逐步降低, 使得“配位笼”效应的时间减少, O^{2-} 更容易从 Ca^{2+} 的“配位笼”中脱出。但是, $E_{barrier}$ 的减少并不明显, 因此温度效应没有使得 O^{2-} 扩散有明显数量级的差异。

3 结 论

1) 采用 BMH 势函数模拟纯 $CaCl_2$ 熔盐、 O^{2-} 的 $CaCl_2$ 熔盐体系。1073 K 时计算密度为 2.016 g/cm^3 , 与 1048 K 实验测得值 2.005 g/cm^3 相吻合, 且随温度升高而降低。

2) 计算得到 1073 K 时, 熔盐中 O^{2-} 的扩散系数为 $2.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 且随温度的升高而升高, 1473 K 时, 扩散系数为 $5.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与 Ferro 经验公式一致, 证明分子模拟能够模拟 O^{2-} 在 $CaCl_2$ 熔盐中的扩散行为, 为计算其他熔盐以及混合熔盐的动力学行为提供了研究基础。其次发现, 受静电吸引作用, Ca^{2+} 会在 O^{2-} 周围形成离子配位层, 束缚 O^{2-} 在熔盐中的扩散, O^{2-} 从形成的 Ca^{2+} 配位层逸出需要越过的能垒约为 1.7 J。

3) 温度升高并不能使 O^{2-} 的扩散产生数量级的增强, 但从微观角度解释了 O^{2-} 的扩散机制。如果能够选取与 O^{2-} 形成低势垒离子配位层的熔盐, 则有望大幅提升 O^{2-} 的扩散系数, 从而达到提高电解速度的目的。

致 谢: 感谢重庆大学分析测试中心。

参考文献 References

[1] Feng Xiao(冯 啸), Jiang Yuanyuan(姜源源), Ma Xin(马 新) et al. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2020, 25(3): 245

[2] Liu Kejia, Wang Yaowu, Di Yuezhong et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2020, 167(8): 82 501

[3] Zhang Ying, Lu Weiliang, Sun Pei et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2020, 91: 105 270

[4] Natsui S, Sudo T, Shibuya R et al. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*[J], 2020, 51(1): 11

[5] Wang Tian(王 天), Wang Yaowu(王耀武), Wang Yu(王 宇) et al. *China Nonferrous Metallurgy*(中国有色冶金)[J], 2020, 3: 1

[6] Rajulu G G, Kumar M G, Rao K S et al. *Materials Transactions*[J], 2017, 58(6): 914

[7] Zhao Kun, Wang Yaowu, Gao Feng et al. *Ionics*[J], 2019, 25(12): 6107

[8] Dan Linyang(但林阳), Liu Nan(刘 楠), Li Zequan(李泽全) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(8): 2773

- [9] Jiao Lina(焦丽娜), Liu Xiaomei(刘晓梅), Xiong Fuhao(熊富豪) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(7): 13 036
- [10] Li Wei, Jin Xianbo, Huang Fulong *et al. Angewandte Chemie-International Edition*[J], 2010, 49(18): 3203
- [11] Schwandt C, Fray D J. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 51(1): 66
- [12] Chen Hualin, Zeng Yi, Li Wei *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2013, 26: 33
- [13] Kar Pritish, Evans James W. *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(16): 5260
- [14] Alexander D T L, Schwandt C, Fray D J. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(9): 3286
- [15] Ferro P D, Mishra B, Olson D L *et al. Waste Management*[J], 1998, 17(7): 451
- [16] Xiao Wei, Jin Xianbo, Deng Yuan *et al. Chemphyschem*[J], 2006, 7(8): 1750
- [17] Wang Jia(王 佳), Sun Ze(孙 泽), Lu Guiming(路贵明) *et al. Journal of East China University of Science and Technology, Natural Science Edition(华东科技大学学报, 自然科学版)*[J], 2016, 46(6): 771
- [18] Morris J, Cowen B J, Teysseyre S *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 172: 109 293
- [19] Jiang Tao(姜 涛), Wang Ning(王 宁), Cheng Changming(程长明) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 2016, 32(3): 647
- [20] Li Kejiang, Li Hongtao, Jiang Chunhe *et al. Molecular Simulation*[J], 2020, 46(4): 289
- [21] Wang Zhe, Huang Shuheng, Wen Guanghua *et al. Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2020, 22(16): 8808
- [22] Wu Jie, Wang Jia, Ni Haiou *et al. Journal of Molecular Liquids*[J], 2018, 253: 96
- [23] Plimpton S. *Journal of Computational Physics*[J], 1995, 117(1): 1
- [24] Dong Xiuqin, Liu Qiao, Cui Li *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(39): 16 687
- [25] Chen Lei, Xiang Xing, Wang Shanyou *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2020, 148: 118 977
- [26] Pan Ge-Chuanqi, Ding Jing, Wang Weilong *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2016, 103: 417
- [27] Ni Haiou, Wu Jie, Sun Ze *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 377: 120 029

Study on Diffusion Dynamics of O²⁻ in Molten CaCl₂ for Molten Salt Electrolysis

Dan Linyang, Liu Nan, Li Zequan, Li Xuemin
(Chongqing University, Chongqing 401331, China)

Abstract: Full-atom models of O²⁻/CaCl₂ were constructed and the systems were described by Born-Mayer-Huggins (BMH) potential function to investigate the diffusion dynamic behavior of O²⁻ in CaCl₂ molten salt based on molecular simulations. The results show that the calculated diffusion coefficient of O²⁻ at 1073 K is about 2.01×10⁻⁵ cm²/s, which is consistent with the reported value of Ferro's literature. At the same time, the diffusion coefficient of O²⁻ is closely related to temperatures. When the temperature increases to 1473 K, the diffusion coefficient of O²⁻ is 5.66×10⁻⁵ cm²/s. The activation energy for diffusion of O²⁻ in CaCl₂ molten salt is 15.6 kJ/mol by fitting diffusion coefficients at various temperatures. In terms of the microstructure, Ca²⁺ can form a positive coordination layer to inhibit the diffusion of O²⁻ due to the electrostatic attraction. The energy barrier that O²⁻ needs to escape from the Ca²⁺ coordination layer is about 1.7 J. This article not only reveals the diffusion dynamic behaviors of O²⁻ in CaCl₂, but also provides guide for the research of molten salt compounds by computer simulation.

Key words: molten salt electrolysis; molecular simulations; diffusion coefficient

Corresponding author: Liu Nan, Master, College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 401331, P. R. China, Tel: 0086-23-65678952, E-mail: nanl@cqu.edu.cn