



JIYU RONGYAN TIXI DIANJIEFA HE
CUIQUFA TIQU SHIDE YANJIU

基于熔盐体系电解法和 萃取法提取铈的研究

■ 张萌 著

 冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

基于熔盐体系电解法和 萃取法提取铈的研究

张 萌 著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2019

内 容 提 要

本书主要介绍在高温熔盐体系中三价铈的电化学行为及采用电解法提取铈制备含铈合金；室温熔盐体系中三价铈的电化学行为及采用电解法提取铈制备含铈镀层；三价铝的电化学行为和制备铝箔及颗粒；以室温熔盐作为稀释剂在硝酸介质中三价铈的萃取行为。此外，还介绍循环伏安法实验数据处理软件。

本书可供化工领域研究人员和从事熔盐电解工作的科研院所科技人员阅读，也可供高校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

基于熔盐体系电解法和萃取法提取铈的研究/张萌
著. —北京：冶金工业出版社，2019.1

ISBN 978-7-5024-7972-5

I. ①基… II. ①张… III. ①铈—电解冶金—熔盐
电解—研究 IV. ①TF845

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 297330 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红 禹蕊

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7972-5

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；北京建宏印刷有限公司印刷

2019 年 1 月第 1 版，2019 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm；12.25 印张；239 千字；186 页

59.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题，本社营销中心负责退换)

前 言

核燃料循环是核能系统的“大动脉”。为确保我国核能的安全和可持续发展,就必须建立起一个适合中国国情且独立完整的先进核燃料循环科研和工业化体系。乏燃料后处理是核燃料循环后段中最关键的一个环节,也是目前已知的最具复杂性和最具挑战性的化学处理过程之一。柴之芳院士指出,与工业发达国家相比,我国核燃料循环后段研究相对滞后,是核能体系中最薄弱的环节,尚未形成工业能力。2009年,时任中国科学院院长路甬祥批示:“核燃料循环及乏燃料处理对我国核能发展至关重要,要充分重视,加强研究,明确路线图,并在国家支持下付诸实施。”辐照过的乏燃料后处理的工艺方法可分为水法和干法两大类,以溶剂萃取法为代表的水法已在工业上得到广泛应用;干法后处理还处于研究开发阶段,如熔盐电解法。

本书主要介绍高温熔盐电解法、室温熔盐电解法和以室温熔盐为稀释剂萃取法提取铈,其中包括介绍电化学行为研究,如循环伏安法、方波法、计时电流法、计时电位法和开路电位法,扩散系数、活化能和反应速率的计算,活性和惰性电极上电解产物组成、结构及微观形貌研究,电解和萃取实验条件的影响及优化,萃取行为以及萃合物结构的研究。此外,还介绍了作者研发的循环伏安法数据处理软件。

本书可供化工研究人员和从事熔盐电解工作的科研院所科技人员以及高校相关专业师生参考。

本书是作者在多年从事熔盐电解和萃取研究的基础上的总结,书中的许多内容是作者公开发表的研究成果。研究工作得到了下述基金的资助和支持:国家自然科学基金面上项目基金(No. 21876035)、国

国家自然科学基金青年基金 (No. 51104050)、装备预研项目、中核装备预研核基础技术项目、中国博士后基金 (No. 20110491029)、黑龙江省留学回国人员择优资助 (No. 159150130002)、黑龙江省自然科学基金 (No. E201413)、黑龙江省博士后资助经费和科研启动基金 (LBH-Z10208)、哈尔滨市创新人才基金 (No. 2012RFQXS102) 和黑龙江省教育厅项目 (No. 12513045) 等。除此以外, 作者对本书引用文献资料的作者们表示感谢。

由于作者水平有限, 书中不足之处, 敬请读者批评指正。

作 者

2018 年 9 月

主要符号

下面列出的是在各章中或某一章中使用较多的符号。在大部分情况下，这些符号的用法都遵循国际纯粹和应用化学联合会（IUPAC）电化学委员会的建议 [R. Parsons et al., Pure Appl. Chem., 37, 503 (1974)]; 但也有例外。

标准下标

a	阳极的	D	圆盘
c	(a) 阴极的	d	扩散
	(b) 荷电的	eq	平衡
0	特指 $O + ne \rightleftharpoons R$ 中的 O	p	峰

罗马符号

符 号	意 义	常用单位
E	相对于参比电极的电极电势	V
E_{eq}	电极的平衡电势	V
E_p	峰电势	V
$E_{p/2}$	线性扫描伏安法 $i = i_{p/2}$ 处的电势	V
E_{pa}	阳极峰电势	V
E_{pc}	阴极峰电势	V
$E_{Ce^{3+}/Ce^0}^\ominus$	表观标准电位	V
G	吉布斯自由能	kJ, kJ/mol
ΔG	化学过程的吉布斯自由能变化	kJ, kJ/mol
H	焓	kJ, kJ/mol
i	电流	A
i_p	峰电流	A
i_{pa}	阳极峰电流	A

目 录

1 绪论	1
1.1 乏燃料后处理技术	1
1.1.1 乏燃料后处理的意义	1
1.1.2 乏燃料的组成	1
1.1.3 乏燃料后处理技术的研究现状	3
1.2 高温熔盐电解技术	6
1.2.1 熔盐电解研究现状	6
1.2.2 熔盐电解原理	8
1.2.3 熔盐电解法提取铈	11
1.3 室温熔盐在电解和萃取中的应用	12
1.3.1 离子液体简介	12
1.3.2 离子液体在电解中的应用	14
1.3.3 离子液体在萃取中的应用	23
参考文献	25
2 高温熔盐电解法提取铈	27
2.1 实验部分	27
2.1.1 实验试剂及仪器	27
2.1.2 实验方法	28
2.2 Ce(Ⅲ)在惰性电极上电化学行为研究	33
2.2.1 循环伏安曲线	33
2.2.2 Ce(Ⅲ)/Ce(0) 电化学反应可逆性的判断	34
2.2.3 电子转移数的计算	37
2.2.4 扩散系数的计算	38
2.2.5 活化能的计算	39
2.2.6 计时电位	40
2.2.7 计时电流	41
2.2.8 表观标准电位	42
2.2.9 吉布斯自由能变和活度系数	43

2.2.10 标准反应速率	44
2.3 Ce(Ⅲ) 在活性电极上的电化学行为研究	46
2.3.1 Ce(Ⅲ) 离子在 Al 电极上的电化学行为及沉积物表征	46
2.3.2 Ce(Ⅲ) 离子在 Ni 电极上的电化学行为	50
2.3.3 Ce(Ⅲ) 离子在 Mg 电极上的电化学行为	53
2.4 LiCl-KCl-MgCl ₂ 体系中熔盐电解 CeCl ₃ 提取铈	56
2.4.1 共沉积过程的电化学行为	57
2.4.2 恒电位电解及沉积物表征	62
2.5 LiCl-KCl-AlCl ₃ 体系中熔盐电解 CeO ₂ 提取铈	67
2.5.1 LiCl-KCl 熔盐体系中 AlCl ₃ 对 CeO ₂ 的氯化作用	67
2.5.2 共沉积过程的电化学行为	68
2.5.3 恒电位电解及沉积物表征	72
2.5.4 恒电流电解及沉积物表征	73
参考文献	74
3 室温熔盐电解法提取铈和铝的研究	76
3.1 实验部分	76
3.1.1 实验试剂和仪器	76
3.1.2 实验装置	78
3.1.3 实验方法及样品表征方法	79
3.2 离子液体中 Ce(Ⅲ) 的电化学行为	81
3.2.1 离子液体 BMIMBF ₄ 中 Ce(Ⅲ) 在 Pt 电极上的电化学行为	81
3.2.2 离子液体 BMIMBF ₄ 中 Ce(Ⅲ) 在 GC 电极上的电化学行为	89
3.2.3 离子液体 BMIC 中 Ce(Ⅲ) 的电化学行为	96
3.2.4 离子液体 BMIMBF ₄ 中电沉积铈的探索	100
3.3 离子液体中铝箔的电沉积	103
3.3.1 离子液体 BMIC 中 Al(Ⅲ) 在 GC 电极上的电化学行为	103
3.3.2 电流密度对铝箔的影响	105
3.3.3 沉积时间对铝箔形貌的影响	109
3.3.4 温度对铝箔沉积的影响	110
3.3.5 铝箔元素分析表征	112
3.3.6 玻碳电极上铝沉积的成核机理	114
3.3.7 铝箔在玻碳上的生长机制	115
3.3.8 大面积铝箔沉积研究	118
3.4 离子液体中球形铝粉的制备	120

3.4.1 铝粉沉积反应条件的选择	120
3.4.2 BMIC- AlCl_3 体系中铝电极预处理	122
3.4.3 电流密度对铝粉沉积形貌的影响	125
3.4.4 沉积时间对铝粉沉积的影响	126
3.4.5 温度对铝粉沉积的影响	127
3.4.6 铝产品元素分析表征	128
参考文献	129
4 室温熔盐体系萃取铈的研究	131
4.1 实验部分	131
4.1.1 实验仪器及药品	131
4.1.2 实验方法	132
4.1.3 分配比、萃取率、回收率的计算方法	136
4.2 DMDODGA 在 40% 正辛醇/煤油中萃取 Ce(III)	138
4.2.1 平衡时间的影响	138
4.2.2 水相硝酸浓度的影响	138
4.2.3 DMDODGA 浓度的影响及机理	141
4.2.4 40% 正辛醇/煤油中 DMDODGA 对 Ce(III) 的极限负载	144
4.2.5 反萃剂对 Ce(III) 的反萃影响	145
4.2.6 萃合物的结构表征	147
4.3 DMDODGA 在离子液体 BMIMPF ₆ 中萃取 Ce(III)	149
4.3.1 离子液体的选取	149
4.3.2 平衡时间的影响	149
4.3.3 水相硝酸浓度对萃取的影响	150
4.3.4 甲基咪唑阳离子对萃取的影响	151
4.3.5 DMDODGA 浓度的影响及机理	153
4.3.6 离子液体 BMIMPF ₆ 中 DMDODGA 对 Ce(III) 的极限负载	155
4.3.7 反萃剂对 Ce(III) 的反萃影响	157
4.3.8 萃合物的结构表征	161
参考文献	163
5 循环伏安法实验数据处理软件	165
5.1 循环伏安法实验数据处理程序的设计	165
5.1.1 流程设计	165
5.1.2 功能模块设计及实现	166

5.2 软件使用说明	172
参考文献	176
附录 核电中长期发展规划（2005~2020 年）	177

1 绪 论

1.1 乏燃料后处理技术

1.1.1 乏燃料后处理的意义

随着化石能源的日益枯竭，和平利用核能是世界各国寻求下一代能源的重要战略目标。因此，为了保障核电的可持续发展，必须建设配套的铀浓缩、燃料制造、乏燃料后处理等核燃料循环设施，同时也要对核电站运行后的核废料处理处置等问题进行有效的资源和技术储备。

积极发展核能，不但可以缓解我国近、中期能源供应紧张的压力，而且对我国能源长期稳定供应乃至社会经济可持续发展具有极其重要的战略意义。乏燃料后处理是我国早已确定的技术路线。1983年，国务院科技领导小组确定了“发展核电必须相应发展后处理”的战略，并在1987年日内瓦国际会议上对外公布了这一决定。2007年颁布的《核电中长期发展规划（2002—2020年）》，再次指出乏燃料后处理的重要意义。积极发展核能，不仅可以缓解我国近、中期能源供应紧张的压力，而且对我国能源的长期稳定供应乃至社会经济可持续发展具有极其重要的战略意义。目前，我国核电发展步伐明显加快，预计到2020年核电装机容量有望接近80GW。据此测算，届时我国核电站乏燃料累积贮存量将超过10000t，每年从核电站卸出的乏燃料接近1700t。从铀资源有效利用和核环境保护的角度来看，对乏燃料进行后处理意义重大。

1.1.2 乏燃料的组成

核反应堆的核燃料不是一次性耗尽，而是在链式反应的过程中产生了大量的裂变产物。为了维持核燃料的循环使用，反应堆中核燃料的裂变物质必须在临界质量之上，不然无法维持链式反应。当燃料燃耗深度达到某一程度后，随着反应堆的运行和燃料的裂变消耗，裂变产物累积量产生毒化作用，阻碍了反应堆的正常工作，不得不更换燃料棒，并移除堆内。换下来的燃料元（组）件就是乏燃料，由于毒化作用燃料利用率很低，但还有很多裂变物质在其中，包括一开始加入未燃耗的和运行中链式反应过程产生的，这些元素都是珍贵的能源资源。通过后处理，分离裂变产物，回收裂变物质，重新将其投入反应堆使用，实现了核燃

料的循环利用。不同于其他反应堆使用固体燃料元件，处理乏燃料需要整个卸除燃料元件，熔盐堆的燃料与冷却剂均匀的混合成熔盐混合物，使其有条件可以在线处理乏燃料，这比将乏燃料运到专门的处理部门，节约了时间和资源，这种乏燃料处理方法，是先进核燃料循环方式的一种，即分离、回收乏燃料中的核燃料元素，重新投入反应堆多次循环利用，分离嬗变次要的锕系核素（MA）。

乏燃料是包含了几十种化学元素的复杂混合物。以轻水堆核燃料为例，假设初始核燃料中含有（质量分数）4.5%²³⁵U，燃耗为45GWd/t，冷却时间为5年，1t核燃料裂变后产生的乏燃料的组成和质量列于表1.1。可以看出，乏燃料中主要成分是铀和钚等可回收再利用的核燃料，有害的裂变产物只占3%左右。因此，需要对乏燃料进行化学处理，提取并回收铀和钚；同时综合处理放射性裂变产物和后处理过程产生的核废物，使其适合于长期安全贮存，形成核燃料循环体系。如果将回收的铀和钚重新制造成核燃料供给快中子反应堆（简称快堆），铀资源的利用率可以提高50~60倍；将分离出的长寿命放射性核素在加速器或快堆中焚烧，则能够将需要永久地质埋藏的高放废物数量和长期毒性降低1~2个数量级。

表 1.1 1t 轻水堆核燃料燃烧后生成的乏燃料的组成和质量

元素名称	质量 /kg	元素名称	质量 /kg	元素名称	质量 /kg	元素名称	质量 /kg	元素名称	质量 /kg	元素名称	质量 /kg
U	941	La	1.67	Sm	1.06	Cs	3.69	Mo	4.60	Rh	0.60
Pu	11.2	Ce	3.21	Eu	0.19	Sr	1.11	Ru	2.96	Ag	0.09
Np	0.57	Pr	1.54	Gd	0.15	Ba	2.23	Zr	4.82	Nb	0.03
Am	0.51	Nd	5.57	Y	0.64	Xe	7.12	Pd	1.68	Se	0.09
Cm	0.033	Pm	0.063	I	0.26	Kr	0.50	Tc	1.07	Rb	0.33

这些核素的主要部分是镧系和锕系元素，因此，分离镧系和锕系核素将是乏燃料后处理的主要工作。

乏燃料后处理除了回收铀、钚、钍等核燃料外，还需要将次锕元素（Ac）和裂变产物元素分离、去污，其中的一个难点就是分离镧系和锕系元素。镧系、锕系元素分离难度很大，主要原因是它们很多元素存在多个价态，如图1.1所示，而且不同价态的离子还原成单质金属时的自由能差别很大。

稀土元素的主要部分是La系元素，电子层结构是 $[La] 4f^{0\sim14}5d^{0\sim10}6s^2$ ，在失去两个6s电子和一个5d或4f电子后，就形成了最普遍的 Ln^{3+} ，同时在总趋势上镧系元素原子和 Ln^{3+} 的半径都随着原子序数的增加而减小，这种现象也因此被称为镧系收缩现象，这就导致稀土元素的化学性质十分接近。同时根据洪特规则，一些 Ln^{3+} 趋于继续失去电子来达到 $4f^0$ 或 $4f^7$ ，形成4价；也有 Ln^{3+} 趋于获得

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			2		2	2			2	2		2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4					4	4					

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						2	2		2	2	2	2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4				
		5	5	5	5	5								
			6	6	6	6								
				7	7									

图 1.1 镧系和锕系元素离子的不同价态

电子来接近 $4f^7$ 或 $4f^{14}$ 从而达到 2 价，因此如图 1.1 所示，15 个镧系元素有 10 个元素具有非+3 价离子。相同道理，锕系元素具有与镧系元素类似的电子结构，也具有多种价态的分布。

不同元素相同价态下，具有类似的化学性质，同种元素，不同价态下还原为零价的自由能差别也很大，正是由于这个原因，造成了镧系稀土元素和锕系元素的分离难度。研究影响镧系元素性质差异的因素，可以帮助提高镧系稀土元素的分离效果。

1.1.3 乏燃料后处理技术的研究现状

乏燃料后处理技术根据使用介质和化学过程可分为水法后处理和干法后处理两种技术。

1.1.3.1 水法后处理

目前，工业化的乏燃料后处理生产均采用 Purex 流程的水法后处理技术，该流程用硝酸溶解乏燃料，基于铀的氧化还原性质经多次萃取/反萃循环实现铀与钍、裂片元素间的分离纯化。乏燃料溶解是指将铀和钍等元素溶解到硝酸溶液中，使其与包壳材料分离。首先将反应堆中取出的辐照后的燃料棒在乏燃料储存水池中冷却 5 年以上。冷却后的燃料棒剪成长度约为 5cm 的小元件。将剪切

后的燃料棒置于多孔的篮子中,使其与硝酸溶液充分接触。乏燃料中的锕系元素或活泼裂变产物都会溶解到硝酸溶液中,而包壳材料和一些贵重的惰性裂变产物则保留在篮子中。同时,易挥发元素例如碘、氪和氙会挥发变成尾气。尾气中包含了大量具有放射性的同位素,这些同位素需要经过尾气处理装置进行严格的处理。

溶解了乏燃料的硝酸溶液需要进一步调节浓度和酸度以及铀的化合价等使其适合进行化学分离。调节好的溶液可以作为原料进行化学分离。萃取剂一般为含有 20%~40% (体积比) 磷酸三丁酯的煤油或其他碳氢化合物。将硝酸溶液与有机萃取剂逆向接触。萃取过程中,4 价铀离子和 6 价钍离子将共同进入有机相,3 价态以及更低价态元素例如稀土元素保留在水溶液中。有机相中的铀和钍的分离可以通过降低铀的化合价实现,将 4 价铀还原成不易萃取的 3 价铀。还原剂通常为铀 (IV) —肼或者氨基磺酸亚铁。最后通过低酸度的水溶液,例如 0.01mol/L 硝酸,对铀离子进行反萃取,使得铀离子脱离有机相,进入水溶液中。通过上述 3 个步骤,就可以得到含有纯铀和纯钍的水溶液。如果想进一步提高铀和钍的纯度,可以重复上述流程两次。然后通过脱硝流程,可以得到氧化铀,即黄饼;通过草酸沉淀及煅烧法可以获得氧化钍。

PUREX 流程产生的高放废液需要进一步处理。首先通过蒸馏流程来减少高放废液的体积,然后通过煅烧和玻璃化流程得到最终进行地质处置的放射性废物。同时,不溶产物也被玻璃化为最终处置的放射性废物。

1.1.3.2 干法后处理

干法后处理又称为非水后处理或高温化学后处理,是利用在高温下铀钍化合物与裂变元素化合物间挥发性差异、熔盐中高温萃取行为差异和电化学性质差异分离出铀、钍等物质的化学过程。尽管 Purex 流程是唯一实现工业化的后处理流程,但随着反应堆技术的进步和核能经济性要求的提高,核燃料燃耗进一步提高 (快堆乏燃料的燃耗将达到 150~200GWd/t HM),比放射性将更强,释热率更高 (高于 25kW/t HM),裂变元素含量增多,使得水法后处理过程中存在溶剂辐解严重、不溶残渣增多、萃取时易出现三相等诸多问题,使以溶剂萃取为基础的水法后处理技术难以胜任而不得不转向干法后处理。由于干法后处理不使用辐解严重的硝酸溶液和有机试剂,特别适合于处理冷却时间短、燃耗深的热堆乏燃料、快堆乏燃料和 ADS 嬗变靶的后处理。主要核能国家均对干法后处理技术进行了深入的研究,其中熔盐电化学分离技术是近年来各国研究的热点,又以美国针对金属乏燃料开发的电解精炼流程,如图 1.2 所示,和俄罗斯针对氧化物乏燃料开发的氧化物电沉积流程最有发展前景,如图 1.3 所示。

在金属电解精炼流程中,采用碱金属氯化物熔盐体系,阳极电化学溶解乏燃

料，以双阴极法回收铀和混合铜系元素，利用不同金属离子在阴极上的析出电位差，通过控制阴极电位来实现铀和超铀元素的回收。在氧化物电沉积流程中，同样采用碱金属氯化物熔盐体系，利用铀钚的变价特性，通入氧化性气体熔解乏燃料，在大量铀回收之后，进一步回收铀钚混合氧化物（MOX），实现铀、钚和其他元素间的有效分离。

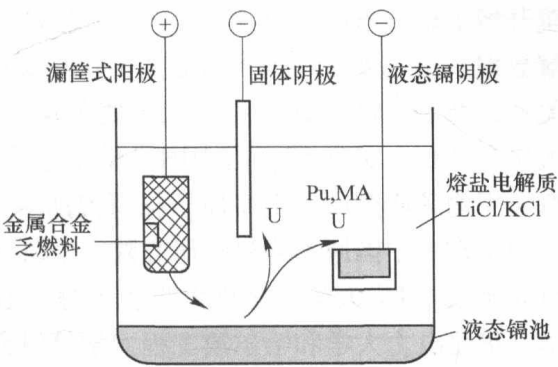


图 1.2 美国 ANL 开发的 U-Pu-Zr 合金乏燃料的电解精炼示意图

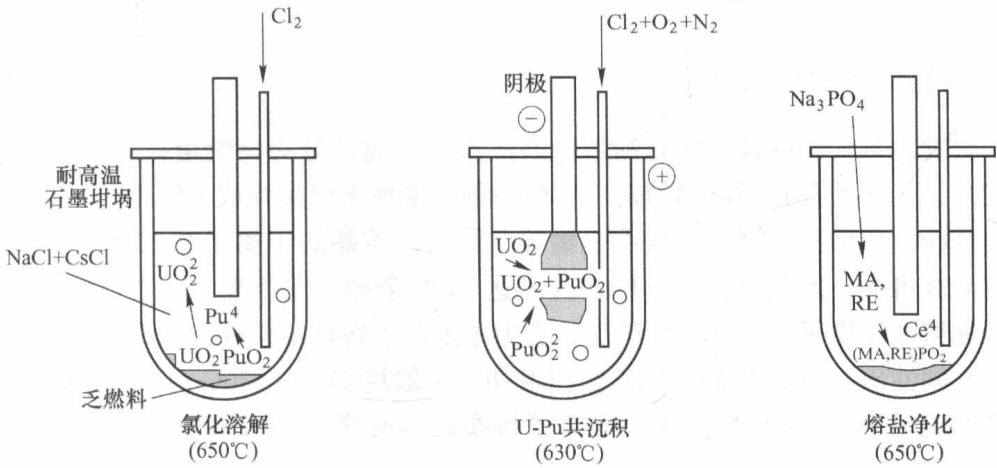


图 1.3 俄罗斯 RIAR 开发的 MOX 乏燃料高温电化学后处理过程示意图

目前，大多数国家在干法后处理方面尚处于实验室研究阶段，对于高温熔盐电解法，所选的熔盐介质一般分为氯化物和氟化物两种。分离行为虽然氯化物熔体对氧化物的溶解度小，但鉴于该体系对设备的腐蚀性相对较低，所以，国外选用氯化物熔盐的研究报道较多。西班牙 Castrillejo 等人在 LiCl-KCl-RECl_3 熔盐体系中采用固态 Al 作阴极，电沉积出铜系金属与之形成铝稀土合金，在得到高附加值的铝稀土合金的同时，成功地从核废料中分离出具有放射性的元素。法国 Lambertin 等人在 800°C 时，在 CaCl_2 和 NaCl-KCl 体系中用液态 Ga 作阴极研究了 Ce 和 Pu 的电化学行为，并测定了 Ce 和 Pu 在 Ga 阴极中的活度系数。

中国的干法后处理研究起步较晚，且没有形成连续和系统的研究。20 世纪 70 年代，中国原子能科学研究所和清华大学分别开展了氟化挥发技术和金属还原萃取技术的基础研究，初步验证了两种方法的原理可行性，但因设备腐蚀严重、工程放大方面存在较多问题，所以研究工作未能继续。90 年代初期，原子

能院开展了熔盐电解 U-Pu-Zr 合金燃料的基础研究, 获得了铀、钚在液态镉中的溶解数据。近年来, 我国大力发展先进核裂变能的燃料增殖与嬗变方面的研究, 有关“乏燃料干法后处理过程的重要理论基础和关键技术问题”已经列入国家重大研究计划。2011 年, 由中国科学院牵头开展了熔盐堆的相关研究。中科院上海应用物理研究所、上海原子核研究所等研究院所在 Th-U 燃料循环领域作了大量的工作。中国原子能科学研究院、中科院高能物理研究所、中国工程院“物理研究所”、清华大学、北京大学、上海交通大学、兰州大学、四川大学、苏州大学、华北电力大学和哈尔滨工程大学等研究院所和高校在乏燃料后处理研究中做了大量工作。原子能研究院对锕系离子的价态调节、价态与萃取效率的关系等进行了大量系统的研究工作。

1.2 高温熔盐电解技术

1.2.1 熔盐电解研究现状

熔盐也称为熔融盐, 它是盐熔融态的液体, 通常分为高温熔盐和室温熔盐。一般来说, 熔盐都是指高温熔盐, 是由一种或多种无机盐构成的熔融体, 如金属的碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐或卤化物等。能构成熔盐的阳离子有 80 余种, 阴离子有 300 多种, 因此组合后形成熔盐可达 2400 余种。近年来, 随着电解冶金的发展和熔盐在原子反应堆中的应用, 有力地推动了熔盐基础理论的研究。熔盐有如下共同性质: (1) 熔盐熔化后体积增加, 一般增加 5%~30%; (2) 熔盐具有较高的电导率; (3) 熔盐熔化后离子排布近程有序; (4) 熔盐熔化后配位数减少。

熔盐电化学是研究直流电通过熔盐而引起的化学变化以及因化学变化而在熔盐中产生电流的一门科学。熔盐电化学是因熔盐电解的出现而诞生的。

1807 年, 英国化学家戴维 (H. Davy) 首先电解氢氧化钠而制取金属钠, 电解氢氧化钾而制取金属钾; 1808 年, 戴维电解石灰和氧化汞, 制取钙汞齐; 并以汞为阴极, 电解重晶石制得钡汞齐; 1818 年, 戴维试图电解氧化铝制备金属铝, 但没有成功。他把想象中的金属命名为 Alumium, 此名一直沿用至今。到 1886 年, 美国的霍尔 (C. M. Hall) 和法国的埃鲁 (P. L. T. Heroult) 成功采用冰晶石-氧化铝熔盐电解制备金属铝, 并申请专利。直到现在, 此法一直是炼铝的基本方法。

从理论上说, 任何活泼的金属或元素都可以采用熔盐电解法制取, 但是由于种种原因, 如盐的结构、电导率熔点、沸点以及升华等原因, 目前只有 60 余种金属可以采用熔盐电解的方法得到。表 1.2 和表 1.3 分别列出与水溶液电解相比熔盐电解的优缺点和熔盐电解法生产金属的概况。

采用熔盐电解制备合金是常用的制备方法，尤其是活泼金属或元素，因此了解金属离子在熔盐中的性质是非常必要的，对电化学沉积制备合金有明确的指导意义。研究金属离子在熔盐中的性质的电化学方法有循环伏安法、计时电流法、计时电位法、方波伏安法等。

表 1.2 熔盐电解的优缺点

优 点	缺 点
分解电压范围较宽	高温操作，能耗高
离子电导率高	蒸气压高
扩散系数大	电解质腐蚀性强
黏度较低	电流效率较低
对某些盐有较高的溶解度	如停电，电解质固化
电极反应迅速，可采用较高的电流密度，产量高	
过电压一般较小	
得到的液态金属可直接铸锭	

表 1.3 熔盐电解法生产金属概况

规 模	金属	被电解的盐	电解质
工业规模	Al	氧化物	氟化物
	Mg	氯化物	氯化物
	Li	氯化物	氯化物
	Na	氯化物	氯化物
	Ca	氯化物	氯化物
	Ta	氟化物或氧化物	氟化物或氯氟化物
	K	氢氧化物或氯化物	氢氧化物或碳酸盐
	RE	氯化物或氧化物	氯化物或氟化物
半工业规模	Al	氯化物	氯化物
	Ti	氯化物或氧化物	氯化物
	Pb	氯化物	氯化物
	Zn	氯化物	氯化物
	Pb	硫化物	氯化物
	Ca	碳酸盐	氯化物
	Li	碳酸盐	氯氟化物
	Nb, Hf, Zr	氧化物或氯化物	氯氟化物
实验室研究	Al, B, Ba, Be	硫化物或氧化物或氯化物	氯化物 氟化物
	Ce, Cr, Cs, La		
	Mg, Mn, Mo, Rb		
	Sb, Si, Sr, Sc		
	Ti, U, V, W		