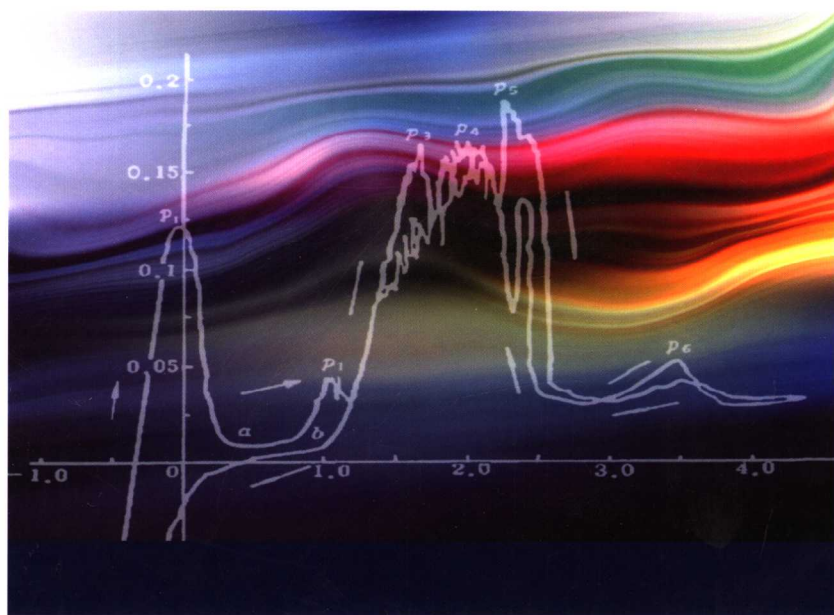


张明杰 主编 王兆文 副主编

熔盐电化学 原理与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社

熔盐电化学原理与应用

张明杰 主 编

王兆文 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书深入浅出地全面论述了熔盐电化学的基本理论知识,结合实际介绍了熔盐电化学中的主要研究方法,除电化学中常用的电位扫描伏-安法、计时电位法和交流阻抗法之外,还介绍了近十种在实际电解中反电势的测量方法,重点推荐了“连续脉冲示波器法”、“纹波法”和“扫描参比电极法”,并给出了在徐州铝厂、淄博铝厂和抚顺铝厂的应用实例,其目的是帮助读者解决在生产和实验中遇到的问题。这些方法和实例是作者几十年的经验总结和研究成果,在一般的专业书中是很难找到的。

本书可供电化学工作者和冶金工作者学习参考,也可作为冶金专业大学本科、研究生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

熔盐电化学原理与应用/张明杰主编,王兆文副主编.
北京:化学工业出版社,2006.9

ISBN 7-5025-8334-3

I. 熔… II. ①张…②王… III. ①熔盐-电化学-原理②熔盐-电化学-应用 IV. 0645.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第014221号

熔盐电化学原理与应用

张明杰 主编

王兆文 副主编

责任编辑: 窦 臻

责任校对: 宋 玮 凌亚男

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 386千字

2006年9月第1版 2006年9月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8334-3

定 价: 38.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

熔盐电化学是因熔盐电解的诞生与发展而发展的一门科学。它是研究直流电通过熔盐而引起的化学变化,以及由化学变化而产生电流的一门科学。由于熔盐中不存在“氢离子屏障”,因此从理论上说,任何活泼的金属或元素都可以由熔盐电解法制取。目前,采用熔盐电解法生产的金属多达六十余种。其中最典型的是冰晶石-氧化铝熔盐电解法生产金属铝。自1886年H-H法问世后,1956年世界铝产量超过了铜,居有色金属之首,而到了2005年世界铝产量已近3000万吨,成为名副其实的仅次于钢铁的重要工程金属。在我国,不但金属铝的产量居世界之首,而且铝冶金技术也进入世界先进行列。近年来,世界铝冶金研究中心也有向中国转移的倾向。与此相对应,作为熔盐电解基础的熔盐电化学则理应有一个快速的发展。本书是首次以熔盐电解为基础而阐述电化学理论的专业图书,相信无论是对促进熔盐电解的进步,还是促进熔盐电化学自身的发展都将有所裨益。

本书是在作者熔盐电化学讲义的基础上经多次修改和完善逐渐形成的,内容除包括熔盐电化学的基本理论知识外,特别注重其在熔盐电解中的应用、在熔盐电池中的应用及熔盐电化学研究方法的阐述,旨在使理论与生产实际结合起来,与实验研究结合起来。国外一些电化学专著往往写得抽象而艰深难懂,使初学者视为畏途。故本书力求明白晓畅,并给出详细的应用实例,以利于对理论的理解和自学。本书所举实例多为在铝电解电极过程中的典型实例,其中大部分为作者自己的研究结果,相信会有一定的说服力,当然,这就难以论述得十分完美而必然漏出瑕疵了。

全书共11章,分别由张明杰(第1~4章、第6~9章)、王兆文(第5章)和高炳亮(第10、第11章)完成。最后由张明杰和王兆文统稿。

本书除可供电化学工作者和冶金工作者学习参考外,亦可作为冶金专业本科生、研究生的教学用书。

本书在编撰过程中得到邱竹贤院士的帮助和指导,在此表示感谢;对书中所引文献的作者表示感谢。

由于作者水平所限,书中不足之处在所难免,诚恳期望读者批评指正。

编著者
2006年6月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 熔盐电化学因熔盐电解而诞生	1
1.2 熔盐电解质	3
1.2.1 熔盐电解质的性质	3
1.2.2 电解的原料	5
1.2.3 电极过程	6
1.2.3.1 阴极过程	6
1.2.3.2 阳极过程	6
1.3 电解槽结构	7
1.3.1 单极电解槽	7
1.3.2 双极电解槽	8
1.4 理想中的熔盐电解槽	9
1.4.1 理想电解槽的特点	9
1.4.2 理想电解槽结构	9
参考文献	10
第 2 章 熔盐结构	12
2.1 熔盐的基本性质和结构	12
2.2 熔盐结构模型	14
2.2.1 “似晶格”或“空位”模型	14
2.2.2 空穴模型	14
2.2.3 液体自由体积模型	16
2.2.4 特姆金 (Temkin) 模型	17
2.2.5 熔盐结构的计算机模型 (“硬核软壳”模型)	17
2.2.5.1 MC 法的基本原理和应用	18
2.2.5.2 MD 法模拟熔盐结构	18
2.3 冰晶石熔体结构	19
2.3.1 冰晶石结构	20
2.3.2 含 Na_3AlF_6 的 NaF-AlF_3 系物理化学性质	20
2.3.3 密度法研究冰晶石结构	21
2.4 冰晶石-氧化铝熔体结构	23
参考文献	26
第 3 章 熔盐的电导和离子迁移	27
3.1 两类导体	27
3.2 电解质的活度	29
3.2.1 水溶液中活度的概念	29
3.2.2 熔盐电解质中的活度概念	29

3.3 熔盐电导	30
3.4 混合熔盐的电导	34
3.5 熔盐电导与温度的关系	35
3.6 熔盐电导与黏度的关系	36
3.7 熔盐电导与相图的关系	37
3.8 熔盐中的离子迁移数	38
参考文献	39
第4章 界面与双电层	40
4.1 界面双电层	40
4.2 绝对电位差与相对电位差	42
4.3 电毛细现象与李普曼 (Lippman) 方程	44
4.3.1 电毛细现象	44
4.3.2 李普曼 (Lippman) 方程	44
4.4 微分电容	45
4.5 离子双电层结构	48
4.5.1 赫姆荷兹 (Helmholtz) 模型	48
4.5.2 古依 (Gouy) 模型	49
4.5.3 斯特恩 (Stern) 模型	50
4.6 零电荷电位	53
4.6.1 金属在溶(熔)液中的零电荷电位	53
4.6.2 零电荷电位的测量	54
4.7 零电荷电位与功函	54
4.8 金属与熔盐的界面结构	56
4.9 湿润现象及其热力学	57
4.9.1 湿润现象	57
4.9.2 湿润角与 Young 方程	58
参考文献	59
第5章 熔盐电解用电极材料	60
5.1 阴极材料	60
5.1.1 概述	60
5.1.2 炭素材料	61
5.1.3 陶瓷材料	64
5.2 阳极材料	66
5.2.1 概述	66
5.2.2 金属材料	66
5.2.3 炭素材料	67
5.2.4 陶瓷材料和金属陶瓷材料	69
参考文献	72
第6章 不可逆的电极过程	74

6.1 电化学装置的可逆性	74
6.1.1 化学反应可逆性	74
6.1.2 热力学上可逆性	75
6.2 电极的极化	75
6.3 电极过程的控制步骤	77
6.3.1 电极反应的特点	77
6.3.2 电极反应的控制步骤	77
参考文献	79
第7章 电极过程动力学	80
7.1 电荷转移动力学方程	80
7.1.1 电极电位对活化能的影响	80
7.1.2 电极反应速度与电极电位	81
7.2 交换电流密度与电极反应速度常数	82
7.2.1 交换电流密度和过电压	82
7.2.2 反应常数	83
7.3 稳态极化时的电极动力学方程	84
7.3.1 高过电位时的动力学公式与 Tafel 方程	85
7.3.2 弱极化时的动力学方程	86
7.4 浓差极化及其动力学方程	87
7.5 化学极化	88
7.6 电荷转移步骤的量子化学理论	90
7.6.1 电子迁移的隧道效应和弗兰克-康东原理	90
7.6.2 电子在电极与溶液界面上发生隧道效应的条件	91
参考文献	93
第8章 铝电解中的电极过程	94
8.1 铝电解中炭阳极上的电化学反应	94
8.1.1 阳极反应的理论计算	94
8.1.2 阳极反应的证明——电位扫描法的研究结果	95
8.1.2.1 实验装置	95
8.1.2.2 研究结果	95
8.1.3 阳极反应的特点	97
8.1.3.1 阳极反应高度不可逆	97
8.1.3.2 阳极表面的钝化	97
8.1.4 阳极反应的进一步证明——计时电位法的研究结果	99
8.2 阳极过电压	100
8.2.1 阳极过电压的测量方法	100
8.2.1.1 连续脉冲-示波器法的原理	100
8.2.1.2 连续脉冲-示波器法的测量线路	101
8.2.1.3 测量装置	101

8.2.2	铝电解中的阳极过电压和反电动势	103
8.2.2.1	电流密度对反电动势(过电压)的影响	103
8.2.2.2	极距对反电动势的影响	103
8.2.3	阳极过电压	104
8.2.4	工业电解槽上的反电动势与炭阳极上的过电压	105
8.2.4.1	“L”形参比电极测量工业炭阳极过电压	105
8.2.4.2	工业电解槽上阳极过电压的测量结果	106
8.2.5	阳极过电压产生的原因及控制步骤	106
8.3	阳极过电压控制步骤的证明	107
8.3.1	阳极过电压控制步骤的证明——残余电动势法的研究结果	107
8.3.2	阳极过电压控制步骤的进一步证明——交流阻抗法的研究结果	109
8.3.2.1	交流阻抗法的基本原理和等效线路	109
8.3.2.2	Lissajus 图形法测量电极交流阻抗	110
8.3.2.3	交流阻抗的模拟测量	112
8.3.2.4	交流阻抗法的研究结果	114
8.3.2.5	电极反应控制步骤的判定	116
8.4	氧离子在炭阳极上放电的微观结构——量子化学的研究结果	118
8.4.1	计算方法	118
8.4.2	碳表面模型的选择	119
8.4.3	量子化学的计算结果	121
8.4.3.1	EHMO 计算结果	121
8.4.3.2	ab-initio 计算结果	123
8.5	双电层电容、湿润性及零电荷电位	125
8.5.1	熔滴在电极板上的湿润角	125
8.5.2	湿润角的测量方法	125
8.5.3	电极电位对湿润角的影响	127
8.5.4	电极电位对双电层电容的影响	128
8.5.5	熔滴在炭板上的湿润与收敛	129
8.5.6	阳极效应的观察	130
8.5.6.1	石墨炭棒上的阳极效应	130
8.5.6.2	石墨炭板上的阳极效应	130
8.6	惰性铂阳极在冰晶石-氧化铝熔体中的过电压	132
8.6.1	铂阳极在冰晶石-氧化铝熔体中的过电压	132
8.6.2	阳极反应过程及其控制步骤	132
8.6.3	残余电动势法的研究结果	135
8.6.4	电位扫描法的研究结果	136
8.7	临界电流密度及阳极效应	137
8.7.1	临界电流密度及影响因素	137
8.7.1.1	扫描速度对临界电流密度的影响	137
8.7.1.2	氧化铝浓度对临界电流密度的影响	138

8.7.1.3	添加剂 NaF、MgF ₂ 、LiF 对临界电流密度的影响	140
8.7.1.4	临界电流密度与峰电流	140
8.7.1.5	温度对临界电流密度的影响	141
8.7.1.6	外部气压对临界电流密度的影响	141
8.7.1.7	搅拌电解质对临界电流密度的影响	141
8.7.2	蝴蝶突变数学模型对阳极效应的描述	142
8.7.3	工业电解槽上阳极效应的电压特点	146
8.7.4	高电压下的电位扫描伏-安图	146
8.7.5	阳极效应时的高频电流	147
8.7.6	惰性金属阳极上的阳极效应	149
8.7.7	阳极效应的发生机理	150
8.8	铝电解中的阴极过程	152
8.8.1	阴极反应	152
8.8.1.1	阴极反应的两种观点	152
8.8.1.2	阴极过电压	152
8.8.1.3	电位扫描法的研究结果	152
8.8.1.4	阴极过电压机理	153
8.8.2	别略耶夫猜想及阴极表面双电层结构	154
8.8.2.1	别略耶夫猜想	154
8.8.2.2	MC 法的基本原理	154
8.8.2.3	含 MgF ₂ 、CaF ₂ 、NaF 电解质阴极表面的双电层结构	155
8.8.2.4	添加剂 MgF ₂ 、CaF ₂ 、LiF 对阴极过程的影响	157
	参考文献	157

第9章 熔盐电解常用的电化学研究方法 159

9.1	极化曲线(或反电动势)的测量	159
9.1.1	几个基本概念	159
9.1.2	极化曲线估算法求电解过程中的 $E_{反}$	160
9.1.3	断电法求 $E_{反}$	161
9.1.4	换向法求 $E_{反}$	162
9.1.5	连续脉冲-示波器法	162
9.1.6	纹波法	163
9.1.7	记忆函数仪法求 $E_{反}$	164
9.1.8	连续脉冲-计算机法	166
9.1.9	工业电解槽反电动势的测量方法	166
9.1.9.1	断电法	166
9.1.9.2	电流、电压波动法测量 $E_{反}$	167
9.1.9.3	扫描参比电极法测电动势	168
9.2	电位扫描法的原理及应用	170
9.2.1	电位扫描法的原理	170
9.2.2	电位扫描法的测量装置	173

9.2.3	电位扫描法在熔盐电解中的应用	173
9.2.3.1	电位扫描法在铝电解中的应用	173
9.2.3.2	电位扫描法在研究 TiCl_4 还原机理中的应用	173
9.2.3.3	在研究 MgCl_2 电解中铁离子行为的应用	174
9.2.3.4	电位扫描法在电解 AlCl_3 中的应用	174
9.2.3.5	PbCl_2 电解中的电位扫描图	174
9.2.3.6	Al_2S_3 电解中的电位扫描图	175
9.2.3.7	电解法生产 Pb-Ca 合金中的电位扫描图	175
9.2.3.8	半导体电极上的电位扫描图	176
9.3	计时电位法的原理及应用	176
	参考文献	177
第 10 章	熔盐燃料电池	179
10.1	燃料电池的历史	179
10.2	燃料电池的原理	182
10.3	燃料电池的能量转换效率	183
10.4	燃料电池的功率	186
10.5	熔融碳酸盐燃料电池	187
10.5.1	工作原理	188
10.5.1.1	电极的还原反应机理	189
10.5.1.2	电极的氧化反应机理	190
10.5.2	电解质与电池隔膜	191
10.5.3	电极	193
10.5.3.1	电催化剂	193
10.5.3.2	电极制备	195
10.5.4	双极板	196
10.5.5	气体重整	197
10.5.6	影响熔融碳酸盐燃料电池性能的因素	198
	参考文献	199
第 11 章	熔盐蓄电池	201
11.1	蓄电池的工作原理	201
11.2	蓄电池的重要参数	202
11.2.1	电压-电流密度特性曲线	202
11.2.2	贮存容量	203
11.2.3	比能量和比功率	203
11.3	蓄电池的性能	207
11.3.1	电池电动势	207
11.3.2	电池内阻	207
11.3.3	开路电压	207
11.3.4	电池寿命	208

11.4	蓄电池电极材料的选择	208
11.5	熔盐溶剂体系的选择	209
11.6	熔盐锂电池	210
11.6.1	电池化学	211
11.6.1.1	电池正极	211
11.6.1.2	电池负极	212
11.6.2	电极和电池动力学	214
11.6.3	电池的材料和构件	217
11.6.3.1	电解质	217
11.6.3.2	隔板	218
11.6.3.3	金属硫化物电极	218
11.6.3.4	锂合金电极	220
11.6.3.5	集电器	221
11.6.3.6	双极性边缝密封材料	222
11.7	熔盐钠电池	222
11.7.1	熔盐钠电池的结构和工作原理	223
11.7.1.1	电池的正极	224
11.7.1.2	电池的电解质	224
11.7.1.3	电池的负极	225
11.7.2	电池的性能特点	225
11.7.2.1	比功率	225
11.7.2.2	比能量	225
11.7.2.3	电池的充电	226
11.7.2.4	电池的安全性	226
11.7.2.5	电池的过充电保护机制	227
	参考文献	227
附录1	常用元素的电化学当量	229
附录2	各种熔融金属氧化物的理论分解电压 (25~2000℃)	231
附录3	各种熔融金属氯化物的理论分解电压 (25~1500℃)	235
附录4	各种熔融金属氯化物的电极电位	237

第1章

绪论

1.1 熔盐电化学因熔盐电解而诞生

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，或者说，熔盐电化学是研究熔盐电解和熔盐电池的一门科学，因此，熔盐电化学因熔盐电解的出现而诞生。

1807年，英国化学家戴维（H. Davy）首先电解 NaOH 而制取了金属钠；1921年，美国人东斯（J. C. Downs）电解 NaCl 而进一步完善了钠电解。

1807年，英国化学家戴维电解 KOH，首先制得金属钾。

1808年，英国化学家戴维电解石灰和氧化汞，制取了钙汞齐。

1808年，英国化学家戴维，以汞为阴极，电解重晶石（BaSO₄），制得钡汞齐。

1808年，英国化学家戴维，以汞为阴极，电解氧化镁，制得镁汞齐。

1818年，英国化学家戴维，电解 Li₂CO₃ 制得少许金属锂。

1807年，戴维试图电解氧化铝以制取铝，没有成功，但他把想像中的金属命名为 Alumiun，一直沿用至今。直到 1886年，美国的霍尔（C. M. Hall）和法国的埃鲁（P. L. T. Heroult）同时申请了冰晶石-氧化铝熔盐电解法制取金属铝的专利，一百年来，这一方法一直是炼铝的基本方法。

目前采用熔盐电解法得到的金属达六十余种，即世界上绝大多数的金属是由熔盐电解法生产的，如图 1-1 所示。

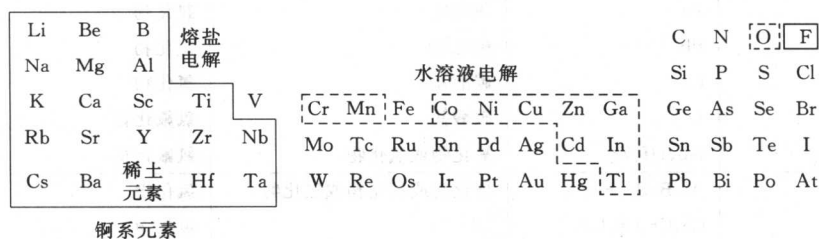


图 1-1 熔盐电解法生产的金属和元素

- 熔盐电解法生产的金属和元素；
- 可用水溶液电解法生产的金属

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，例如某些盐是分子结构，熔化之后具有很低的导电率；有些盐在熔化之前就已升华；有些盐具有非常高的熔点，特别是要用经济效益的标准来衡量，要考虑用什么方法更经济等。与水溶液电解相比，熔盐电解的优缺点见表 1-1。

表 1-1 熔盐电解的优缺点

优 点	缺 点
分解电压范围较宽 离子导电率高 扩散系数大 黏度较低 对某些盐具有较高的溶解度 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	高温操作,能耗高 蒸气压高 电解质腐蚀性强 电流效率较低 一旦停电,电解质固化

由于水溶液中有氢离子，因此对于那些析出电位较负的金属离子在水溶液中无法生成，必须采用熔盐电解，其中最典型的是在冰晶石中电解氧化铝生产金属铝。目前全世界铝产量已超过 $2500 \times 10^4 \text{ t/a}$ ，产量仅次于钢铁，居有色金属之首，这些铝几乎全部是采用熔盐电解法生产的。表 1-2 汇总了各种熔盐电解法生产金属的情况。

表 1-2 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 Mg Li Na Ca Ta K 稀土	氧化物 氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氟化物或氧化物 氢氧化物或氯化物 氯化物或氧化物	氟化物 氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氟化物或氟氯化物 氢氧化物或碳酸盐 氯化物或氟化物
半工业规模	Al Ti Pb Zn Pb Ca Li Nb、Hf、Zr	氯化物 氯化物或氧化物 氯化物 氯化物 硫化物 碳酸盐 碳酸盐 氧化物或氯化物	氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氯化物 氟氯化物 氟氯化物
实验室研究	Al、B、Ba、Be Ce、Cr、Cs、La Mg、Mn、Mo、Rb Sb、Si、Sr、Sc Ti、U、V、W	硫化物或氧化物或氯化物	氯化物 氯化物

以熔盐电解为主要内容，包括熔盐电池以及熔盐电解槽和熔盐电池中的电解质，这是熔

盐电化学研究的3个主要领域,如图1-2所示。

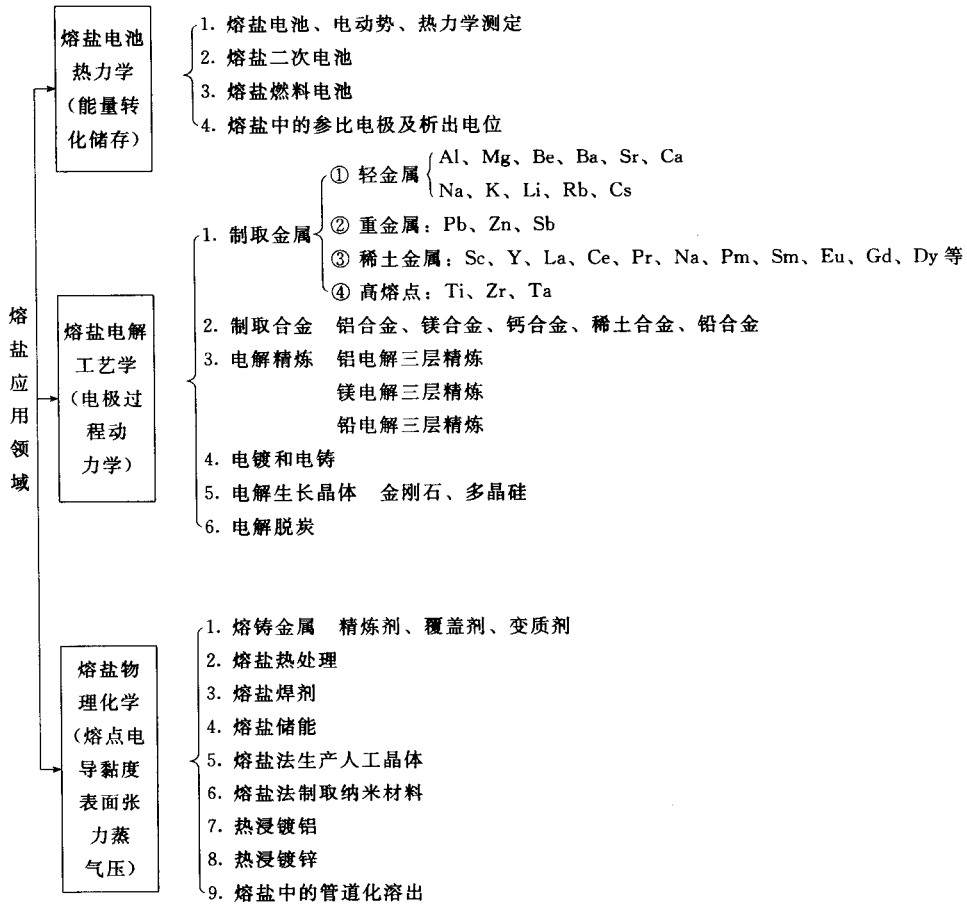


图1-2 熔盐应用领域

1.2 熔盐电解质

1.2.1 熔盐电解质的性质

一般地说,作为一个理想的电解质应具有如下特点:

- ① 理论分解电压较高;
- ② 离子导电性好;
- ③ 比较低的蒸气压;
- ④ 具有较低的黏度;
- ⑤ 相当低的熔点;
- ⑥ 对原料有良好的溶解性能;
- ⑦ 对电解槽有较小的腐蚀性;
- ⑧ 不与阳极产物及阴极产物反应;

⑨ 较低的成本，较广泛的来源。

(1) 理论分解电压

理论分解电压是指热力学可逆分解电压，它是阳极产物和阴极产物平衡电位之差。作为支持电解质，它应有较高的分解电压，即它所包含的阳离子析出电位，应比原料中阳离子析出电位更正；它所包含的阴离子析出电位应比原料中的阴离子析出电位更负。只有这样，支持电解质在电解过程中才能稳定存在而不分解。

(2) 电导率

一般地说，熔盐具有较高的电导率，但某些熔盐的导电性却很差，例如 AlCl_3 、 BeCl_2 ，它们都有很大的分子键倾向，因此导电率很低。此外，硫化物具有明显的电子导电特性，也不适宜。改进熔盐电导的办法是向电解质中添加离子导电好的熔盐，例如 NaCl 、 KCl 、 NaF 、 LiCl 、 LiF 等。

(3) 蒸气压

如果电解质的蒸气压过高，那么在电解过程中将增加电解质的损失，这样，不但增加了电解质的挥发损失，而且改变了电解质的组成和性质，又污染了环境。在铝电解中，因为 AlF_3 有较高的蒸气压，以致电解质的分子比不能降得过低。又如 ZnCl_2 是高蒸气压的物质，为了电解 ZnCl_2 ，常常将蒸气压较低、导电性又好的 NaCl 、 KCl 加入其中。

(4) 黏度

黏度较低的电解质对生产是有益的，不但有利于电解质和产品的分离，而且也有利于气泡从电极表面上逸出。

(5) 熔点

人们总希望电解温度尽可能低些，因为较低的电解温度可以节省能源，所以在考虑电解质组成的时候，首先要考虑到电解质的熔点。另外，较低的电解温度也有利于生产的操作，有利于生产的环境。多数情况下，所得金属在电解质中的溶解度以及二次反应都随温度的升高而增加，因此，电解温度的高低在很大程度上也影响着电流效率。

(6) 腐蚀性

采用的电解质应尽可能地减少对电解槽结构材料的腐蚀，这样才有可能把电解槽的结构做得更合理，更高效。常用的结构材料有钢材、石墨、碳块，常用的耐火材料有高铝砖、镁碳砖、氮化硅结合的碳化硅砖等。

(7) 溶解度

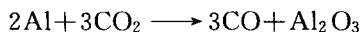
原料在电解质中有较高的溶解度对生产操作有重要作用，因为这不但可使生产更加稳定，而且还可以使电解过程在较高的电流密度下进行，这样就提高了生产效率。 Al_2O_3 在 Na_3AlF_6 中有较大溶解度，这是冰晶石-氧化铝熔盐电解法炼铝成功的关键因素之一。

(8) 密度

当金属产品以液态存在时，电解质与金属之间的密度差不但决定电解槽的结构形式，而且也决定了电解质和金属的分离程度，当然也与电流效率有关。

(9) 阳极产物和阴极产物的反应

无论是所得金属向电解质中的化学溶解（例如 $x\text{M}_2 + \text{M}^{2+} \longrightarrow \text{M}_x^{2+}$ ）或是物理溶解（例如铝电解中 Al 在冰晶石的溶解、 CO_2 在电解质中的溶液），都会引起二次反应，使电流效率降低。



在氯化钠电解中电流效率降低，也是由于钠在电解质中有较大的溶解度。钙和锶在相应的电解质中溶解度较大，二次反应加大，以致无法得到纯的金属。

(10) 成本

在对电解质各种物理化学性质了解之后，则可确定电解质组成、电解过程、电解温度、电流密度等技术条件，但同时还必须考虑电解质成分的经济性原则。例如，铝电解中分子比的选择，虽然分子比降低有利于提高电流效率，有利于加工，但由于电解质挥发的增加，则又提高了成本。另一个例子是电解质的添加剂，在可选用的几种添加剂 MgF_2 、 CaF_2 、 AlF_3 中 LiF 的优点是最显著的，它不但明显地降低电解质的初晶温度，而且还大幅度地提高了熔体的导电率，但是由于锂盐的价格较高，虽然这一技术早已成熟，但从经济上考虑至今未得到全面推广。

1.2.2 电解的原料

在熔盐电解中最常用的原料是金属的卤化物。由于具有共同阳离子的无机盐与卤化物具有很高的可溶性，所以很多卤化物既做溶质，也是支持电解质的溶剂。

另一个典型的原料是氧化物。电解铝、电解钹、电解镨、电解某些稀土等，原料都是来自它们的氧化物。此外，作为原料还有氟化物、碳酸盐、硫化物等，其中氟化物类似氯化物，碳酸盐类似氧化物。

由于大多数矿物中的金属元素多以氧化物存在，而且采用氧化物时，其阳极产物或是氧气（惰性阳极）或是二氧化碳（活性炭阳极），都比采用氯化物时，其阳极气体是氯气时对环境要优越得多，所以首先考虑的是氧化物。

采用氧化物为原料（溶质）时要考虑到如下几个性质。

(1) 溶解度

具有相同阴离子的熔盐，通常具有较好的混溶性。这一特性对于金属卤化物溶质在卤化物溶剂中溶解是十分有利的。有些金属的盐类在其具有同样金属的阳离子中也具有相当大的溶解性。对于那些在熔体中不溶的没有相同阴离子的盐类，在溶剂和溶质各离子之间相互作用是非常重要的。在这方面，阴、阳离子的半径、所带电荷数等参数都是很重要的。

如果在溶质和溶剂之间，阴、阳离子有某种相互作用，形成络合物，则有可能增加溶质的溶解度。例如， Al_2O_3 之所以在 Na_3AlF_6 中有较高的溶解度，就是因为 Al_2O_3 与 Na_3AlF_6 发生化学反应生成了新的络合物。

对于溶解度较低的金属盐（一般是氧化物），为了解决溶解度较低的问题，除了在生产中适当降低阳极电流密度之外，有的采用了悬浮电解法。例如 MgO 在 MgF_2 - NaF 熔体中的电解，特意向电解质中添加 BaF_2 ，增加电解质的密度，使 MgO 浮在电解质上面，即使不完全溶解，也不发生沉淀。

另一个解决途径是把原料做成复合阳极，仍以 MgO 为例，可以做成 C- MgO 复合阳极，在阳极上生成氯气或氟气的情况下使 MgO 溶解。

(2) 稳定性

金属盐溶质在电解质中的稳定性在电解过程中是十分重要的。某些金属化合物不同的氧化态具有不同的稳定性，所以在熔盐中存在一些过渡状态，这使熔体的结构变得非常复杂。某些溶质加到电解质中后若发生热分解，则有可能增加挥发损失。例如，作为沉积硅的氟硅

酸钠 (Na_2SiF_6) 电解质, 由于其分解时产生 NaF 熔体和 SiF_4 气体, 这就有可能增加其挥发损失。此外, 歧化反应、聚合反应和原子簇的生成, 都可导致原料的减少和电流效率的降低。同时, 不希望的粉末沉积也可能由歧化反应生成, 如 $2\text{ZrCl}_2 \longrightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{Zr}$, 这在电解高熔点金属时尤为明显。为了防止二次反应, 必须控制溶质在电解质中的价态。当电解质中金属在适当的价态时, 它的电流效率最高。某些高熔点金属的最好价态, 对于铬和钒是+3价, 对于铌、锆和铪是+4价, 对于钨是+4.5价, 对于钽是+5价。

1.2.3 电极过程

1.2.3.1 阴极过程

在熔盐电解中, 金属产品以液态形式存在是较为理想的, 这不仅有利于电解质与金属的分离, 而且对提高阴极电流密度和浇铸都是有利的。

在制取高熔点金属时, 由于熔盐和能耗等原因不得已采用固体阴极, 此时成功与否的关键决定于阴极产品的形态。我们希望得到致密而完整的产品, 不希望得到金属粉末, 因为粉末不但难以收集, 而且还会增加二次反应、减少电流效率并增加熔盐损失。

为了避免阴极产品为固态金属, 有时把另一低熔点、稳定的金属作为阴极, 在阴极上直接生产合金, 例如以铝为阴极生产 Al-Ti 合金。

某些液态金属化学性质非常活泼, 在与其相对应的盐中有较大的溶解度, 以致在电解中发生明显的二次反应, 减少了电流效率, 这时也可以采用 1 个惰性金属为阴极, 使其与之生成合金, 然后再把这两种金属区分开来。例如电解金属钙时, 以铜为阴极, 通过电解 CaCl_2 使之生成 Cu-Ca 合金, 然后再用真空蒸馏的方法把钙从铜-钙合金中蒸馏出来, 得到纯钙。

一般认为, 金属溶解到它自身的熔盐中 (无论是单体还是混合的), 都形成相应的真溶液, 而不是胶体溶液。熔融状态下的盐是清洁透明的, 例如冰晶石, 熔化之后透明如水, 但是当金属铝进入熔盐之后, 熔体迅速变暗, 不再透明, 从加到熔体的金属表面弥散出暗状的烟雾, 人们把这种现象称为“金属雾”。

1.2.3.2 阳极过程

任何电解反应都包含着两个电极过程。尽管阴极过程涉及很多金属, 但在阳极反应过程中主要有两种: 一是氯离子放电和氯气的析出, 这主要包括镁电解、钙电解、锂电解等的阳极过程; 二是氧离子放电生成氧气或二氧化碳, 代表的电解过程是铝电解、稀有金属电解。此外, 电解 PbS 时阳极析出硫, 电解 $\text{KF} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 时, 阳极析出氟。

在熔盐电解中的过电压, 主要由阳极产生。在铝电解中, 阴极过电压很小, 不足 0.1V, 但阳极过电压却高达 0.4~0.5V。在电解 NaCl (NaCl - CaCl_2 熔体) 时, 氯气在阳极上的过电压为 0.2V, 而钠的析出过电压仅 0.04V。

当阳极产物是气体时, 气泡在逸出过程中对电解质形成强烈的搅拌, 这种搅拌对电解质各成分的均匀是有利的, 但逆反应程度也与气泡的逸出和电解质的循环有关。

在阳极表面生成的气泡不但增加了电极表面的电阻, 而且也增加了没有被气泡覆盖部分的电流密度, 于是就增加了阳极的过电压。电解质和电极之间界面的性质不仅决定于气泡的大小, 而且也决定气泵的程度。

在许多熔盐电解中, 在碳阳极上还有一个常见的现象, 即所谓“阳极效应”。这种现象