



材料科学技术著作丛书

熔盐电解镁锂合金

张密林 著



科学出版社
www.sciencep.com

材料科学技术著作丛书

熔盐电解镁锂合金

张密林 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书介绍了与熔盐电解镁锂合金相关的基础理论、基本方法,主要内容
包括熔盐和熔盐电解的基础知识、熔盐结构、熔盐性质、熔盐相图、熔盐电化
学方法,以及镁锂合金与镁锂稀土合金的熔盐电解共电沉积方法和工艺、镁
锂合金的组织 and 性能、镁锂合金的表面处理方法及镁锂合金的应用等。

本书可供从事熔盐、熔盐电解、镁锂合金及表面技术等方面的研究人员
和工程技术人员、高等学校相关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

熔盐电解镁锂合金/张密林著. —北京:科学出版社, 2009

(材料科学技术著作丛书)

ISBN 978-7-03-025084-1

I. 熔… II. 张… III. 熔盐电解-镁合金: 锂合金-制备 IV. 0646. 51
TG146. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 127816 号

责任编辑:牛宇锋 / 责任校对:刘小梅

责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 7 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2009 年 7 月第一次印刷 印张: 23 3/4

印数: 1—2 000 字数: 464 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈路通〉)

序

熔盐的用途非常广泛,如活泼金属及其合金的电解,用作储热介质、合成介质、金属冶炼精炼剂和覆盖剂、晶体生长载体、核燃料的氟化剂等。熔盐电解作为制备活泼金属的重要方法之一,在国民经济和国防工业中扮演着十分重要的角色。超轻镁锂合金是最轻质的金属结构材料,在结构轻量化、减振降噪和屏蔽电磁干扰方面极具吸引力,在航空、航天、军事和电子工业中具有重要的用途。

我国是镁和锂资源大国,但缺乏高水平的镁锂合金制备技术,以及系统论述镁锂合金制备技术的著作。为了适应这一需求,张密林教授查阅了大量的国内外有关文献资料,概括并总结了自己的研究成果和实践经验,撰写成《熔盐电解镁锂合金》一书,这是一件十分有意义的事。该书首先对熔盐的结构、性质和应用进行了全面的论述,并以应用实例的形式详细介绍了现代测量和表征方法,如 X 射线衍射法、中子衍射法和激光拉曼光谱法等原理及其在熔盐研究中的应用。其次,作者结合本人近年来在该熔盐电解领域的最新研究成果对镁锂合金的熔盐电解原理、工艺技术及镁锂合金的相关技术进行了系统的阐述。该书内容丰富、图文并茂、深入浅出,是一部重要的学术著作。作者为此做出了许多贡献,我十分赞赏并表示衷心的祝贺!我相信,该书不仅对从事本领域的研究人员大有裨益,而且对相关领域的科技人员也具有重要的参考价值。

陈洪渊

2008 年 12 月于南京大学

熔盐和熔盐电解技术的发展经历了两个多世纪,对活泼金属的制备及传统工业起到了至关重要的作用。随着科学的进步,熔盐理论和技术不断发生着变化。但除了在工业铝电解槽中添加稀土化合物,使铝稀土共电沉积,直接获得铝稀土合金并实现工业化以外,其他多元合金的电解共电沉积在工业上还没有得到充分应用。由于熔盐电解工作费时、耗资,一些部门相继止步于熔盐电解的基础研究工作,尤其是在熔盐、合金及熔盐物理化学性质上的研究,比起 20 世纪中期来说少了很多。而在世界范围内,从事熔盐基础理论方面研究的人员数量相对于从事新兴材料研究的人员数量也较少。近些年,由于特殊场合应用的迫切需求,镁锂合金的研究大有复苏之势。利用熔盐电解技术制备镁锂合金,可以在降低生产成本、提高合金制备技术等方面取得突破,建立具有我国材料发展特点的研究体系,对推动超轻合金的技术发展,具有非常重要的意义。

镁锂合金的制备技术研究经历了半个多世纪。对于该类合金来说,以往多数采用中间合金和单一金属共熔混合来制备,这些传统的方法对镁锂合金的发展研究发挥了不可估量的推动作用。而熔盐电解共电沉积技术会给她合金制备和应用提供新的科学思想。随着科学技术的进步和发展,共电沉积技术终将会显现它的巨大潜力。

本书涉及物理、化学、材料、冶金等多个学科,以镁锂合金的熔盐电解作为主要内容,结合作者近年来的研究成果总结而成。本书编写的主要目的是激发更多的科研人员广泛参与新型超轻合金材料研究的兴趣,并尽快使镁锂合金能够在我国的国民经济和国防工业发展中发挥应有的作用。

作者近年来主要从事熔盐、熔盐电解和镁锂合金等领域的基础研究工作,取得的成果得益于导师唐定骧先生在熔盐、熔盐电解基础理论和工艺技术方面的指导和帮助。

在本书编写过程中,得到了同事和学生们的全力协作,主要有韩伟博士、袁艺博士、王君博士、巫瑞智博士、刘克松博士、冯静博士、孙扬博士、王桂香博士、黄晓梅博士、张春红博士、高鹏博士、刘滨博士、王涛博士、颜永得博士、薛云博士。作者的导师唐定骧先生通读了书稿,并提出了很多指导性意见。

陈洪渊院士不辞辛劳,在百忙中为本书作序。

以上这些都使作者深受感动,激发了作者继续从事该领域研究的热情和兴趣,在此作者对为本书作出无私奉献的师长和学生表示深深的谢意。同时对书中被引用文献的作者表示感谢,是他们的基础工作启发了作者的研究思路,最终完

前 言

熔盐是一种特殊的介质,利用它可以实现很多的化学、物理、冶金及材料的工艺过程。熔盐的应用是非常广泛和多种多样的,可以说熔盐领域是一个五彩缤纷的世界。

熔盐研究的基础是熔盐物理化学,它涉及熔盐和熔盐溶液的物理化学性质(包括熔度、密度、黏度、蒸气压、电导率、迁移数、扩散速率、表面现象等)、热力学性质和动力学过程、熔盐与金属的作用及熔盐结构等。熔盐工业应用的基础就是熔盐物理化学和熔盐电化学。熔盐电解是熔盐技术中的一种方法,以往的研究成果为熔盐技术的进步和应用奠定了坚实的基础。从英国科学家戴维的第一次电解实验到法拉第总结出电解定律并最终上升为一门科学,熔盐电解的发展至今已经历了两个世纪。利用熔盐电解法,工业电解了铝、镁及其他的活泼金属,电解技术的发展对近代工业技术和社会的发展起到巨大的推动作用。

随着像镁锂合金这样的新材料的发展,熔盐电解这个古老的研究领域重新焕发出青春和活力,并为国民经济的发展和国防建设起到积极的推动作用。不仅如此,随着高新技术的进步和日益成熟,熔盐电解还有很大的发展空间。熔盐电解共电沉积技术和理论是实现活泼金属合金材料工业化生产过程的有效途径之一,镁锂合金及其他合金电解制备就是其中的典型例子。

镁锂合金的比强度、比刚度居目前所有合金材料之首,其密度 $1.35 \sim 1.65 \text{g/cm}^3$,是所有合金中密度最小者,因而被称为超轻合金。镁的矿产资源丰富,镁合金质量小,可以回收利用,被誉为 21 世纪绿色工程材料。由于镁属于密排六方结构,其合金变形性和塑性较差,给工业应用带来许多困难。而金属锂的加入可以使金属镁由密排六方结构向体心立方结构转变,其滑移系增多,塑性大幅度提高,密度大幅度降低,可加工性大幅度改善,这是其他镁合金所不具备的优势。

20 世纪中期,由于航天事业的发展,迫切需要轻质结构材料。美国和俄罗斯率先进行了镁锂超轻合金的研究和生产,在航天航空、武器装备及民用领域发挥了非常关键的作用。镁锂合金的弱点是耐腐蚀性差,但近年来,随着表面技术的长足进步,表面处理完全能够使镁锂合金提高耐腐蚀性。在当前追求轻量化、小型化的时代,镁锂合金更能够显示出其本身特有的优越性。

成本书的撰写。

在本书掩卷之际,作者感到在熔盐电解镁锂合金领域还有更多的科学和技术问题需要去研究、探索。书中的观点只是作者一家之言,难免有不足之处,作者诚挚地希望本领域同行给予批评指正,以使作者今后的工作能有较大的进步。

此外,作者的研究工作得到了国家自然科学基金、863 计划,“十一五”国家科技支撑计划、教育部重点项目、黑龙江省科技攻关计划、哈尔滨市科技攻关计划、哈尔滨市学科带头人基金、大庆高新技术攻关计划、哈尔滨工程大学“十一五”重点投资计划和超轻材料与表面技术教育部重点实验室的支持和资助,在此表示真诚的感谢。

作 者

2009 年 1 月于哈尔滨

目 录

序

前言

第 1 章 熔盐和熔盐电解	1
1.1 熔盐简介	1
1.2 熔盐电解发展历史	2
1.3 熔盐电解基本概念	6
1.4 熔盐应用	25
参考文献	29
第 2 章 熔盐性质	32
2.1 热力学函数	32
2.2 相图及测定方法	33
2.3 熔盐性质	48
参考文献	64
第 3 章 熔盐结构模型	65
3.1 准晶格模型	67
3.2 有效结构模型	68
3.3 空穴模型	69
3.4 液体自由体积模型	71
3.5 几种模型之间的关系	72
参考文献	73
第 4 章 熔盐结构测定	74
4.1 拉曼光谱法测定熔盐结构	74
4.2 X 射线衍射方法测定熔盐结构	87
4.3 中子散射法测定熔盐结构	113
参考文献	142
第 5 章 熔盐电解电化学方法	148
5.1 电位扫描法	148
5.2 计时电位法	164

5.3	计时电流法	170
5.4	交流阻抗法	181
5.5	稳态极化法	187
	参考文献	198
第6章	熔盐电解制备镁锂合金	200
6.1	引言	200
6.2	电解质熔度图	201
6.3	电解质物理化学性质	211
6.4	阴极合金化法熔盐电解制备镁锂合金	214
6.5	熔盐共电沉积制备镁锂及镁锂系合金	234
	参考文献	261
第7章	镁锂合金	264
7.1	镁的性质	264
7.2	锂的性质	265
7.3	镁锂合金的发展历程	268
7.4	镁锂合金的性质	269
7.5	镁锂合金的相图	272
7.6	镁锂合金典型合金系	277
7.7	镁锂合金的组织 and 性能	281
7.8	镁锂合金的应用	309
	参考文献	313
第8章	镁锂合金表面处理	317
8.1	镁锂合金表面化学转化膜	319
8.2	镁锂合金表面化学镀	331
8.3	镁锂合金表面阳极氧化	335
8.4	镁锂合金表面微弧氧化	341
8.5	镁锂合金表面有机-无机杂化涂层	358
	参考文献	365

第 1 章 熔盐和熔盐电解

熔盐和熔盐电解是紧密联系在一起。经过两个多世纪的发展,熔盐理论随着电解工艺技术的进步而得到了较快的发展。近年来,熔盐在节能、高效等诸多涉及熔盐和熔盐电解领域的研究和应用取得了很大的成功,在国民经济中发挥了巨大的作用。但是,人们还是在许多未知的世界寻找和探索工艺和技术上的突破口,在熔盐和熔盐电解方面进行深入的研究,这会为有关熔盐技术进步起到关键作用。

本章主要对熔盐与熔盐电解有关的基本理论和研究方法进行介绍,以方便读者对本书以后各章节的理解。

1.1 熔盐简介

熔盐亦称熔融盐,它是盐的熔融态液体。通常所说的熔盐一般都是指高温熔盐,是由一种或多种无机盐构成的熔融体。

高温熔盐主要由金属的卤化物、硝酸盐、硫酸盐或碳酸盐形成,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。

在 20 世纪 40~50 年代,发现了在室温或接近室温条件下,具有离子熔体特性的盐类,亦称为室温熔盐。20 世纪 80 年代,出现了由酰胺与碱金属硝酸盐或硝酸铵组成的低温熔盐。按照高温熔盐、室温熔盐和低温熔盐共有的特性,可以将熔盐定义为具有离子液体特性,结构上短程有序、长程无序的一种液态的物质或混合物。

从 20 世纪初到 20 世纪中期,对于熔盐理论和性质、熔盐物理化学、物理化学分析等方面的学术研究十分活跃。主要在以下几个方面取得了发展:①电化学研究;②高温相分析;③物理性质研究;④熔盐热力学;⑤熔盐中的化学反应。这些实验和理论研究为熔盐应用领域的发展奠定了坚实的基础。熔盐伴随着熔盐电解及熔盐的应用而发展。特别是在 20 世纪初期和中期,各国在基础研究方面投入了大量的人力、物力,使得熔盐领域极为活跃,形成很多新的思想,涌现出大批成果,为基础工业和科学技术的发展作出了巨大的贡献。这些卓有成效并富有里程碑式的研究,为后来 100 多年的熔盐理论的发展与技术进步开拓了新纪元。

1.2 熔盐电解发展历史

熔盐电解是利用电能加热并转换为化学能,将某些金属的盐类熔融作为电解

质进行电解,以提取和提纯金属的冶金过程。

我国古代也有盐类受热熔成液体的文献记载。19 世纪初英国化学家戴维(Davy)最早用熔盐电解法制取金属,其后许多种化学性质活泼的金属被成功地电解出,如铝、镁、稀土金属、钠、锂、钙、钍、铀、钼等。19 世纪末,用冰晶石-氧化铝系熔盐电解制铝和用含氯化镁的氯化物熔盐体系电解制镁已经实现了大规模工业化生产。另外,对铝、钛等金属用可溶性阳极熔盐电解方法进行精炼研究也取得了较大的成功。在冶金工业中,熔盐还用作合金熔炼用熔渣、轻合金熔炼和焊接用熔剂、合金热处理盐浴炉的介质等,这方面的实例很多。原子能工业和核燃料冶金技术的发展,给熔盐的应用开拓了新的天地,现在干法处理核燃料及熔盐对于核燃料的再利用研究也引起了国内外的广泛关注。除了核燃料制取和核燃料后处理可以使用熔盐电解质作为反应介质外,采用氟化锂-氟化铍-氟化钍熔盐系为核燃料的熔盐反应堆,有希望成为利用钍作核燃料的新能源。以熔盐为电解质的燃料电池也是近些年来熔盐在新能源领域研究的热点。熔盐载热剂不但可以用于化工、冶金生产,也可以用于原子能工业。

由于在冶金工业中常用到熔盐,所以熔盐物理化学、熔盐电化学、熔盐冶金等已成为冶金过程物理化学的重要研究内容。熔盐电解在 19 世纪初就已经开始得到应用,随着熔盐电化学的迅速发展,至 19 世纪末期就已经实现了工业规模铝、镁等轻金属及其他稀有金属的生产。

从熔盐电解的历史看,最早的记载是,1807 年英国化学家戴维首次记述了熔融碱(NaOH 、 KOH)的电解。在戴维之后不久,俄国化学家弗拉索夫(Власов)利用同样的方法得到了碱金属。同年,戴维试图电解氧化铝以制取铝,没有成功,但他把想象中的金属命名为 Aluminium,一直沿用至今。

1808 年,戴维除了电解氢氧化钾(KOH)获得了金属钾之外,还利用电解石灰和氧化汞,制取了钙汞齐;以汞为阴极,电解重晶石(BaSO_4),制得钡汞齐;以汞为阴极,电解氧化镁(MgO),制得镁汞齐;1818 年电解碳酸锂(Li_2CO_3)制得少许金属锂。

1852 年,本生(Bunsen)研究成功了熔盐电解制取碱土金属的方法。时隔三年,马西森(Matthiessen)研究了熔融氯化物的电解并同本生一起创立了电解制镁法,这两位学者最先由熔融氯化物中析出了锂。

1883 年,法拉第进行了一系列电解实验,他在玻璃弯管中熔化盐类并采用铂电极向熔体通入直流电,电解了碘化钾、氯化铅、氯化银、碘化锡。此外,他还研究了某些熔融氧化物(氧化铅、氧化锑)、硫化物与含氧盐(如硼砂)的电解,并建立了电解定律,是他最早把熔盐的分解电压概念引入科学。

1886 年,美国的霍尔(Hall)和法国的埃鲁(Herroult)同时申请了冰晶石-氧化铝熔盐电解法制取金属铝的专利,并在 1890 年使这种方法获得了工业化应用。

这就是 100 多年来沿用至今的 Hall-Herroult 铝电解生产方法。

1886 年,在德国赫姆林根铝-镁厂首次在工业规模电解无水光卤石生产金属镁,宣告了电解炼镁工业化的开始。

19 世纪末,法国彭加勒、德国罗林茨开始了熔盐基础理论研究,其研究内容非常广泛。彭加勒学派主要从事熔盐电导与某些物理-化学性质的研究。罗林茨学派在熔盐电化学和物理化学方面作了深入研究,其中包括电解、分解电压、熔盐电池、金属在熔盐中的溶解度,以及熔盐物理化学性质(电导、黏度、密度、表面张力)。1905 年罗林茨出版了三卷巨著——《熔盐电解》。

德罗斯巴赫在研究熔盐电解过程中,创建了高温电化学学派,著有《熔盐电化学》。前苏联别凯托夫第一次建立了熔盐中金属的电化学次序,他称之为“金属的置换次序”,这一成就为深入研究热还原法制取金属奠定了基础。1914~1915 年,在费道切夫领导下第一次成功地进行了由 KCl 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 合成的光卤石电解实验。道乌化学公司(Dow Chemical Co.)用卤水或海水生产含水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 1.5 \sim 2\text{H}_2\text{O}$)直接加入电解槽中电解,根据这种方法,于 1916 年在密执安地区建成了镁厂。

前苏联有一大批科学家在熔盐领域进行了系统而广泛的研究,如基辅学派捷里马尔斯基开始熔盐电化学研究,并发展了电极过程热力学和动力学、熔融电解质的物理化学、熔盐极谱与电解的研究等;塞尔巴科夫与卡尔巴切夫创建了高温电化学学派,在熔盐电化学热力学、熔盐电极过程的机理、电结晶与物理化学性质等方面对熔盐电化学有很大的贡献。熔盐物理化学方面的一个重要研究内容就是进行物理化学分析(绘制组成-性质图)研究,特别是高温相分析的研究,库尔纳科夫是物理化学分析的奠基人,其在熔盐相图或盐系熔度图、熔盐与氧化物体系的物理化学分析等方面都作出了杰出的贡献。

熔盐研究在其他国家也取得了许多突出的成就,如英国的伦敦帝国学院创立了热力学派和电化学学派;挪威建立了高温电化学学派;瑞典科学家对离子在熔盐中的迁移与移动的研究;荷兰研究人员在熔盐热力学、物理化学与电化学的研究;比利时研究者在电化学动力学和参比电极选择方面做出的工作;法国科学家利用熔盐体系电解制备了许多金属和非金属。此外,还有很多科学家在熔盐冰点下降测量、熔盐中的化学平衡和化学反应、利用放射性同位素研究熔盐的传输性质、熔盐电解时的阳极效应和阴极极化等领域开展了相应工作。还有,意大利、罗马尼亚、波兰、阿根廷、加拿大、美国、日本、澳大利亚等国的大学和研究所也开展了大量的研究工作。在世界范围内开展熔盐研究的国家还有奥地利、保加利亚、巴西、匈牙利、希腊、丹麦、埃及、印度、伊拉克、伊朗、西班牙、瑞士等国家,这些工作在 20 世纪中期发展极为迅速,为随后的工业生产和理论进步打下了良好的基础。

西班牙的 Castrillejo 等^[1~4]研究了 Dy、Er、Pr 和 Ho 离子在 Al 电极上的电化学行为并制备出了相应的铝基合金;日本的 Nohira 等^[5, 6]研究了 Dy 和 Pr 离子在 Ni 电极上的电化学行为并制备出了相应的镍基合金。还有许多科学家在从事熔盐基础理论方面的研究,这将在未来几十年乃至今后若干年内都会发挥着不可估量的作用。这些科学家在 20 世纪前半叶建立了熔盐基础理论并对其中许多特有的实验方法进行了深入而广泛的研究,引导着有关熔盐方向的潮流。

从 20 世纪 40~50 年代开始,我国也有很多的科学家在进行熔盐理论与工艺方面的研究。例如,中国科学院长春应用化学研究所沈青囊、唐定骧等^[7~9]在我国开辟了稀土熔盐电化学,以及稀土及其合金电解、熔盐物理化学性质、高温液态熔盐结构等方面的研究,在此领域做了长期大量的基础研究工作,取得了非常突出的成就。在 20 世纪 70~80 年代,长春应用化学研究所又开发出在较低温度下,在下沉铝液态阴极上析出稀土铝合金系列新工艺。东北大学邱竹贤等^[10~12]在熔盐电解 Al 及其合金的电化学和工艺研究方面做了大量的工作,为我国铝电解行业的发展作出了卓越的贡献,他被称为中国电解铝之父。中南大学刘业翔等^[13, 14]由于在铝电解节能领域的突出成就,引起国际学术界和产业界的关注。周国治等^[15, 16]进行了多元熔体和合金的物理化学性质的计算,导出了一系列各类体系的熔体热力学性质和相图的计算公式,概括出了一些新原理和新方法,其工作已被国内外专家学者引用到合金、熔盐、炉渣、半导体材料等各种体系,用来处理热力学和动力学等问题。近年来,周国治又开展了难熔重金属的熔盐电解工作^[17, 18]。

在合金电解方面,中山大学的杨绮琴等^[19~21]在熔盐体系中采用自耗阴极方法研究并制备了多种稀土磁性材料用稀土合金(如 Er-Co、Pr-Co、Dy-Fe 合金等);北京科技大学的段淑贞等^[22, 23]研究了在 LiCl-KCl 熔盐中锂在铝电极上的电极过程机理;中国台湾的林孟昌等^[24]研究了在熔盐 LiCl-KCl 中,通过在 Mg-Al-Zn 合金阴极上电沉积锂直接得到 Mg-Li-Al-Zn 应用合金。东北大学、包头稀土研究院、北京有色金属研究院、中南大学、上海大学、北京科技大学等单位都在熔盐理论、熔盐电解和熔盐相图计算等方面做了大量的工作,取得了较为突出的成果。近年来,一些年轻的科学工作者也相继撰写了熔盐方面的著作,并开展了卓有成效的研究。

近几年,本书作者^[25~29]利用镁作消耗性固态阴极电解制得镁锂合金,发现通过控制电极电位能够得到 α 、 $\alpha+\beta$ 和 β 相的镁锂合金,并对电解镁锂合金工艺作了相应研究。并且在镁电极上,从 LiCl-KCl-K₂ZrF₆ 熔盐中沉积锆得到了镁锆合金^[30]。此外,还利用多元离子共电沉积获得了镁锂、镁锂稀土合金、镁锂稀土钙合金等^[31, 32],申请了 10 余项发明专利^[33~41]。

应该说,熔盐电化学是一门古老的学科,熔盐电解是传统的研究领域,近年来

虽然在基础研究工作,尤其是熔盐性质和熔盐结构方面的研究不如 20 世纪中期时开展得那么多,但仍然有一批科学工作者在开展基础研究工作,这为熔盐领域的研究与发展起到了关键作用。可以相信,今后熔盐电解方法仍然是制备活泼金属和合金及表面合金化处理的主要手段,在工业应用方面会显示出更重要的作用。而随着熔盐理论和技术的发展,低温熔盐电解液态阴极共电沉积制备应用合金和中间合金是降低成本、获得工业应用的有效方法之一。

总之,对于熔盐电解来讲,其主要任务是获得其他介质所不能得到的某些活泼金属而进行生产和研究。所以,利用熔盐的基本特性可以实现很多的化学物理过程,并有其独特优势。熔盐作为反应介质,可以实现水溶液工业电解所不具备的工艺过程。例如:

(1) 熔盐电解可以得到用水溶液电解方法不能生产的产品,其中包括制取所有轻金属(Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti)、难熔重金属(Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W)、轻稀土金属、重稀土金属、稀土金属合金、一些非金属(B、C、Si、Te)特别是元素氟;

(2) 以熔盐电解为基础的电解生产不需要消耗大量的水;

(3) 熔盐电解的强度约比水溶液电解的强度高 100 倍;

(4) 熔盐电解可以获得难熔重金属镀层;

(5) 熔盐电解可以使金属混合物分离或提纯。

这些优点促进了熔盐电解的规模化生产。其中典型的代表就是电解铝和电解镁,这些工艺技术为工业化生产和世界经济的发展起到了非常关键的作用。从电解铝和电解镁的成功经验中看到:①选择的熔质要在熔剂中有较大的溶解度;②为便于在液态下收集金属,熔剂的熔点要略高于产物金属的熔点;③熔剂中不能含有析出电位比要获得金属电位更正的金属离子;④电流密度适宜,能够防止产物氧化,且炉渣和金属容易分离;⑤电解体系的流动性好,能使气体生成物顺利地由电解质中排出,有利于电解质的循环,使电解质的温度和成分都比较均匀;⑥金属产物在溶剂中的溶解度应较低;⑦电解体系应不易吸水,挥发性不大,从而保证电解质成分相对稳定;⑧电解体系应有一定的导电能力,使得电解质层的电压下降不会过大。

熔盐电解的工作与研究还有很多未知的科学问题和工艺技术问题需要解决,应当相信在科技高度发展的今天,还会有更多的新原理、新技术出现。这就需要年轻的科技工作者传承老一辈科学家的优良传统和刻苦钻研、不懈努力奋斗的精神,使熔盐及其电解技术在国民经济发展中发挥更大的作用。

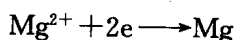
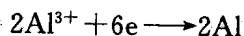
1.3 熔盐电解基本概念^[42~45]

1.3.1 熔盐电解过程的阴极反应和阳极反应

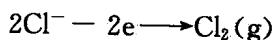
电解的本质是将电能转化为化学能的过程,其理论基础遵从电化学规律,电解过程的总反应是阴极反应和阳极反应之和。

熔盐电解遵从熔融电解质条件下电化学过程的一般规律。利用熔盐制取金属的过程中,金属的沉积发生在阴极上,氧化反应得到的产物发生在阳极。阳极一般选择导电性好且不溶于熔盐或金属的惰性材料、碳材料等,这些都是熔盐电解的常用阳极材料。

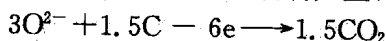
阴极反应为金属离子得到电子转化为金属原子的过程,如:



阳极反应比较复杂,有可能表现为多元反应,多数是气体生成的过程,如利用金属氯化物电解阳极产生氯气:



对工业上铝电解过程,则阳极会有碳的氧化物产生:



这种反应一般是碳阳极材料的消耗过程,所以铝电解时要经常更换碳阳极。当熔盐中有多种离子存在时,阴极和阳极遵从析出电位低的元素先析出的基本规律,在理想情况下,析出量服从法拉第定律。

1.3.2 分解电压与测定方法

为确定金属的电化学次序,1925年伊兹别科夫最先测定了熔盐的分解电压。他的研究表明,对每种熔融盐(包括电解质和溶剂)来说,都有它自己的电化学次序,这个次序是由分解电压来表征的。

1.3.2.1 分解电压

在可逆情况下使电解质有效组元分解的最低电压,称为理论分解电压(V_c)。理论分解电压是阳极平衡电极电位($\varphi_{e,a}$)与阴极平衡电极电位($\varphi_{e,c}$)之差:

$$V_c = \varphi_{e,a} - \varphi_{e,c} \quad (1.1)$$

当电流通过电解槽,电极反应以明显的速率进行时,电极反应将会明显偏离平衡状态,而成为一种不可逆状态,这时的电极电位就是不平衡电位,阳极电位偏正,阴极电位偏负。这时,能使电解质熔体连续不断地发生电解反应所必需的最

小电压称为电解质的实际分解电压。显然,实际分解电压比理论分解电压大,有时甚至大很多。表 1.1 为电解温度为 800℃ 时镁电解质中各组元的分解电压。

表 1.1 镁电解质中各组元的分解电压(800℃)

电解质组元	分解电压	温度系数/ 10^3	电解质组元	分解电压	温度系数/ 10^3
LiCl	3.30	1.2	KCl	3.37	1.7
NaCl	3.22	1.4	MgCl ₂	2.51	0.8
CaCl ₂	3.23	1.7	BaCl ₂	3.47	4.1

温度系数大表示分解电压随温度的变化较大。

实际分解电压简称分解电压(V),是阳极实际析出电位(φ_a)和阴极实际析出电位(φ_c)之差:

$$V = \varphi_a - \varphi_c \quad (1.2)$$

显而易见,当得知阴、阳极在实际电解时的偏离值(称为超电位)就可以算出某一电解质的实际分解电压。

分解电压符合能斯特方程,可以表示为如下形式:

$$V_i = V_{0,i} - \frac{RT}{n_i F \ln a_i} \quad (1.3)$$

式中, V_i 、 $V_{0,i}$ 分别表示实际和标准状态下组元 i 的分解电压; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度; a_i 为组元的活度; n_i 为组元在熔盐中的化合价; F 为法拉第常量。

可以看出,温度和电解质组成均会影响分解电压。

1.3.2.2 分解电压的测定方法

对于复杂熔盐体系来说,分解电压还没有准确的计算方法,只能由实验测定。分解电压的测定方法有很多种,常见的有 I - V 曲线法、辅助电极测定法和极化电动势法。

1) I - V 曲线法

此方法是采用惰性电极,在逐渐增加电压的情况下,进行熔盐电解,在电解时间内记录电压和电流数值,绘制 I - V 曲线,外推 I - V 曲线的直线段到电流为零,此时的电压就是分解电压。

用 I - V 曲线法测定分解电压时可以观察到残余电流。为了消除其他杂质的影响,可以采用以下措施:长时间预电解,使电极为电解产物所饱和;采用惰性大的电极;尽可能充分地使两极空间分开(如利用隔板的方法)。

2) 辅助电极测定法

此方法是在研究的熔盐体系中,除了惰性电极外,还插入第三个辅助电极。两个惰性电极(阴极和阳极)极化时,利用电位计轮换地测定每一个电极同辅助电

极之间的电位差。分解电压就是由这些数值之差求出的。

3) 极化电动势方法

在电解电路上串联一个电位计和一个换向器(电流断续器),在电解电流不通过电解槽的间隙时间内测定被极化的阳极和阴极之间的电动势。用这种方法测定的电动势,也可以看做分解电压。

实际上,熔盐分解电压是随着熔盐体系的不同会有一些或大或小的差别,与测试方法和采用实验技巧有关。有些熔盐体系的 $I-V$ 曲线会有几个拐点,这说明分解电压有其自身的特点,具体来说有如下原因:

- (1) 当熔盐中最低电位的组元浓度不足时,产生极限电流;
- (2) 在外加电压速率较大时,放电离子的扩散变为非稳态的,偏离平衡电位,因而在 $I-V$ 曲线上出现高峰;
- (3) 如果离子的还原是分段进行的,则在 $I-V$ 曲线上出现额外的面积;
- (4) 如果在熔盐中生成不同稳定程度的配位离子,则简单离子首先放电,其次是配位离子放电。

这些过程均会使 $I-V$ 曲线出现拐点。至于是什么原因使其得到具有一个或多个拐点的问题还要借助于其他辅助手段,根据具体条件进行认真分析。

1.3.3 电极极化

一般来说,电解时的实际分解电压要大于理论分解电压,这是由于电流通过电解槽时,电极反应偏离了平衡状态。通常将这种偏离平衡电极电位的现象称为极化现象。电解过程实际分解电压和理论分解电压之差称为超电压。

电解实践表明,任何一个电极反应都不是一步完成的,而是一个连续复杂的过程。一般它包含如下几个过程:

- (1) 反应离子由熔体向双电层移动并继续经双电层向电极表面靠近,这一阶段在很大程度上靠扩散实现,扩散则是由于导电离子在熔体中心位置和双电层外层的浓度差引起的;
- (2) 反应离子在电极表面进行电极反应前的过渡过程,如表面吸附等;
- (3) 在电极上的电子传递(包括电化学氧化或电化学还原反应);
- (4) 反应产物在电极表面进行反应后的转化过程,如自电极表面的脱附以及反应产物的复合、分解和其他化学反应;
- (5) 反应产物形成新相,或反应产物自电极表面向电解质熔体的传递。

在这些连续复杂的反应过程中,总存在一个最慢的环节,决定着整个电极反应过程的动力学。

由于在熔盐电解时所生成的物质将建立起原电池,它的电动势与外加电压相反,这个电动势被称为极化电动势。极化电动势产生的主要原因有:①电解产物