

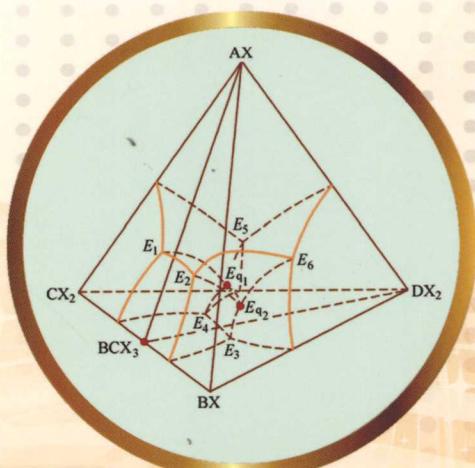


普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

# 熔融电解质的 物理化学分析

【斯洛伐克】Vladmír Daněk (V. 丹耐克) 著  
高炳亮 胡宏伟 石忠宁 王兆文 译



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

014035098

0646.1  
14



普通高等教育“十二五”规划教材

# 熔融电解质的物理化学分析

【斯洛伐克】Vladimír Daněk (V. 丹耐克) 著

高炳亮 胡宪伟 石忠宁 王兆文 译

北京航空航天大学出版社

(CIP) 图书在版编目

北京航空航天大学出版社  
藏书  
图书馆

北京  
冶金工业出版社  
2014年1月第1版  
16开·327页·ISBN 978-7-5024-6460-9  
元 60.00  
0646.1  
14



北航 C1714609

014032082

北京市版权局著作权合同登记号 图字：01-2014-0253号

This edition of *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes* by Vladimír Daněk is published by arrangement with  
ELSEVIER BV of Radaweg 29, 1043 NX Amsterdam, Netherlands  
© 2006 ELSEVIER B. V. All rights reserved

V. 丹耐克所著《熔融电解质的物理化学分析》由位于荷兰阿姆斯特丹，1043NX，  
Radaweg 29 的 ELSEVIER BV 公司授权出版

ISBN 978-0-444-52116-3

图书在版编目（CIP）数据

熔融电解质的物理化学分析 / (斯洛伐克) 丹耐克著；  
高炳亮等译。—北京：冶金工业出版社，2014.3  
普通高等教育“十二五”规划教材  
ISBN 978-7-5024-6460-8

I. ①熔… II. ①丹… ②高… III. ①熔融—电解质—  
物理化学分析—高等学校—教材 IV. ①O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 015531 号

出版人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 于昕蕾 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6460-8

冶金工业出版社出版发行；各地新华书店经销；三河市双峰印刷装订有限公司印刷  
2014 年 3 月第 1 版，2014 年 3 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16；18.5 印张；441 千字；276 页

44.00 元

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

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100010) 电话：(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

目序于 2002 年 1 月由 Adalbert Daugovics 教授主持的日本

。念书课讲示卖地主，世去藏因

学的普书又当不硕士组织，先有些一面宜特许组织，中野长指制宜普书

## 译者的话

熔融盐在工业中具有广泛的应用，例如在电解制备金属、非金属和一些合金材料工业，电解精炼金属工业，电镀工业，以及燃料电池、热电池中作为熔融电解质；核工业均相反应堆中作为燃料溶剂和传热介质；太阳能光热转换中作为蓄热和传热介质；管道化溶出中作为传热介质；生物质能热化学转化中作为热载体、催化剂和分散剂；金属熔铸过程中作为精炼剂、覆盖剂和变质剂等。

近年来，我国尽管在熔盐应用的传统和新兴领域都取得了一定的研究进展，但在熔盐的物理化学性质、结构等基础研究方向缺乏重视，相关的研究相对匮乏，这越来越成为限制熔盐应用的瓶颈，阻碍了熔盐的进一步应用。

Vladimír Daněk 博士是世界著名的熔盐化学家，其所在的斯洛伐克科学院无机化学研究所是世界著名的熔盐研究机构。经过数十年的沉淀，该研究所在熔盐的基础研究方面积累了丰富的经验并取得了许多优秀的研究成果。《熔融电解质的物理化学分析》一书，总结了作者及所在的斯洛伐克科学院无机化学研究所在熔盐物理化学研究方面取得的成果，包括对主要在近三十年以来所发表的、关于熔盐物理化学分析的重要论文、论著所进行的综述，并对所涉及的理论背景、实验方法和研究成果进行了详细的介绍（包括一些重要的熔渣体系）。对从事熔盐研究的科研工作者、大专院校有关专业的师生具有一定的参考价值。

本书的翻译及校对工作由东北大学熔盐电解课题组的高炳亮、胡宏伟、石忠宁和王兆文完成，具体分工如下：

第 2 章和第 3 章由高炳亮译；

第 4 章、第 5 章、第 8 章、第 10 章和第 11 章由胡宏伟译；

第 7 章和第 9 章由石忠宁译；

第 1 章和第 6 章由王兆文译。

全书由高炳亮校对并整理。

本书在翻译期间，得到了东北大学熔盐电解课题组的刘正、李扬、曲俊月、王小宇和李金泽等研究生的大力协助，在此表示感谢。

本书的原作者 Vladimír Daněk 博士在提交了原著初稿后，于 2005 年 11 月因病去世，在此表示沉痛悼念。

译者在翻译的过程中，对原书存在的一些格式、引用上的不当及作者的笔误进行了修改。

由于译者的水平有限，书中难免存在不当之处，恳请广大读者批评指正。

## 原出版者的话

Vladimír Daněk

1940 年 4 月 6 日 ~ 2005 年 11 月 28 日

我们传递一个悲痛的消息，Vladimír Daněk 博士提交了这本书的初稿后，于 2005 年 11 月因病去世。

1963 年，Daněk 博士加入了位于布拉提斯拉瓦的斯洛伐克科学院无机化学研究所。1991 ~ 1994 年期间，他任该研究所的所长。他的主要研究领域是熔融盐体系的物理化学，特别是熔融盐成分、特性和无机熔体结构之间相互关系的研究。他发展了测定氟化物熔融盐的电导率的测量方法。他提出了适用于硅酸盐熔体的热力学模型，并将其用到许多二元和三元的硅酸盐体系。他还开发了熔融盐混合物的解离模型，并将其应用到许多不同类型的无机盐体系。他最近的工作包括在熔融盐体系中化学合成双氧化物，从天然矿石中电化学沉积金属、钼的电化学沉积、过渡金属硼化物的合成以及铝电解等过程所用电解质的物理化学性质的研究。

在 Daněk 博士的职业生涯中，他曾担任过熔盐系的主任、研究所科学委员会的主席、斯洛伐克科学院化学科学学科的科学管理委员会主席、执委会主席团委员、斯洛伐克共和国教育部化学学部委员会主席等职务。

1994 年，Daněk 博士当选为纽约科学院院士。他所取得的卓越成就被授予了多项科学奖。1968 年，获得捷克斯洛伐克科学院奖；分别在 1972 年、1986 年和 1989 年获得斯洛伐克科学院奖；1990 年获得 Dyonýz Štúr 自然科学银奖；2000 年获得 Dyonýz Štúr 自然科学金奖。在他卓越的职业生涯过程中，在国际杂志和国际会议上总计发表了超过 200 篇文章。

我们向 Daněk 博士的妻子 Maria 和其家人致以衷心的慰问。

### 致谢

Marián Kucharík 博士承担了校对本书清样的工作，Zdeněk Pánek 博士编辑了书籍的索引，向他们表示感谢。

## Preface for Chinese Edition

In May 2013, having heard that the book “Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes” by Dr. Vladimír Daněk would be translated and published in Chinese, we at our institute were all surprised as well as very pleased, and supported this work. The main translator of this book, Dr. Bingliang Gao, suggested that we wrote a brief preface for the Chinese edition, which we accepted gladly. The original English edition of the book was published in 2006 by Elsevier. Unfortunately, right after submitting the manuscript in 2005, Dr. Vladimír Daněk passed away after a brief illness in November 2005.

Vladimír Daněk joined the Institute of Inorganic Chemistry of the Slovak Academy of Sciences in 1963. His main field of interest was high temperature physical chemistry and physical metallurgy of molten systems. During his work at our institute Dr. Daněk became the head of the Department of Molten Systems and chairman of the Scientific Collegium for Chemical Sciences of the Slovak Academy of Sciences. He was also the director of the institute in the period 1991-1994, and in 1994 he was elected an active member of the New York Academy of Sciences. During his distinguished career he received numerous awards and achievements and he published more than 240 papers and conference proceedings.

Molten salt chemistry and technology are important branches of science. This is because molten salts are ionic, non-aqueous media where metal oxides or halides may be dissolved and electrolytic reduction may be carried out more rapidly. In addition, molten salts also provide a unique working environment for synthesis, power generation and power storage. This book includes selected topics on the measurement and evaluation of physico-chemical properties of molten salts. It describes the features, properties, experimental apparatus and calculation of different physico-chemical properties of salts used as high temperature electrolytes. It includes phase

equilibria, density (molar volume), enthalpy (calorimetry), surface tension, vapor pressure, electrical conductivity, viscosity as well as brief introduction into direct high temperature instrumental techniques like XRD, infrared and Raman spectroscopy and NMR.

Since we think that Chinese scientists, students and public readers can get a better understanding of Dr. Daněk's book from translated Chinese version, we just wish to express our appreciation to all those who participated in this endeavor. We would like to do that on behalf of our deceased colleague Dr. Vladimír Daněk, too. We hope this book will serve as a useful and valuable guide for students, scientists as well as people working in the industry in high temperature chemistry, electrochemistry and metallurgy in China.

Miroslav Boča

General Director

Institute of Inorganic Chemistry  
Slovak Academy of Sciences

Michal Korenko

Slovak Chemical Society

Institute of Inorganic Chemistry  
Slovak Academy of Sciences

## 中文版序言

2013年5月，我们得知Vladimír Daněk博士编著的《熔融电解质的物理化学分析》一书将会翻译成中文并出版，感到非常惊讶和高兴，我们非常支持这项工作。本书的主要译者、高炳亮博士建议我们为本书的中文版撰写序言，我们欣然接受。本书的英文原版于2006年由Elsevier出版发行。遗憾的是，Vladimír Daněk博士在2005年提交完本书的手稿后，于当年11月份不幸因病去世。

Vladimír Daněk博士于1963年开始在斯洛伐克科学院无机化学研究所工作，主要致力于高温物理化学和熔融体系的物理冶金研究。Daněk博士在本所工作期间，曾担任熔融体系系主任和斯洛伐克科学院化学科学执行管理委员会主席。1991~1994年，Daněk博士也曾担任本研究所所长，并在1994年被选为纽约科学院活跃院士。在他杰出的研究生涯中，获得了许多奖项和成就，并发表了240余篇期刊和会议论文。

熔盐是离子性的非水溶液媒介，在熔盐中，金属氧化物或卤化物溶解得更快，其电解还原也进行得更快；而且，熔盐为合成、发电和能量存储提供了不可替代的工作环境。因此，熔盐化学与技术是科学的重要分支。本书包括熔盐物理化学性质的测量和计算方面的精选专题，阐述了作为高温电解质的熔盐不同物理化学性质的特征、实验设备和计算，包括相平衡、密度（摩尔体积）、焓（量热法）、表面张力、蒸气压、电导率、黏度等章节，并简要介绍了如X射线衍射、红外和Raman光谱以及NMR的直接高温测量技术。

我们相信中国的学者、学生和大众读者能够通过翻译的中文版本更好地理解Daněk博士的著作，因此向所有为本书编译工作做出贡献的人致以谢意。我们也愿意代表已故的同事Vladimír Daněk博士表达这份谢意。我们希望本书能够给中国从事高温化学、电化学和冶金研究的学生、学者和工厂工作人员提供有用的帮助。

Miroslav Boča

斯洛伐克科学院  
无机化学研究所  
所长

Michal Korenko

斯洛伐克化学协会  
斯洛伐克科学院  
无机化学研究所

## 前　　言

写这本书的初衷是，我在国际会议上遇到很多从事熔盐研究的年轻博士研究生，他们中的许多人非常渴求学习熔盐领域的新知识。他们中的许多人使用复杂的并且非常昂贵的设备来研究课题中需要解决的问题，而很少考虑对所研究体系的结构的认识。另外，许多研究者尽管采用量子化学和分子动力学等方法进行结构的计算机模拟，他们对无机熔体的物理化学方面的知识却很缺乏。

在大学，我们看到了其他令人鼓舞的进展。在 20 世纪 90 年代末期，东、西方之间恢复交流，许多来自东欧和亚洲的年轻科学家到西欧的大学做短期或长期访问，或者从事博士研究工作。而在东欧和亚洲，研究者们更多地倾向于开展物理化学性质的测量，这主要是由于他们缺少西欧和美国的同行所使用的复杂昂贵的大型仪器，在西欧和美国，研究者们更注重使用高技术设备开展研究。

这本书有选择性地探讨了熔融电解质的一些物理化学性质的测量和估算。本书描述了熔盐电解质体系不同物理化学性质的特征、特性和实验测量方面的内容。熔盐电解质一般用于金属生产和金属电沉积，以及发生反应的介质，例如，用于制备功能和结构陶瓷的双氧化物的沉积、钢生产和铜生产的特殊构件等。

从技术应用的角度而言，相平衡、密度（摩尔体积）、焓（量热学）、表面张力、蒸气压、电导率和黏度等物理化学性质是熔盐电解质最重要的参数。对于每一种特性，其理论背景、实验技术，以及最新知识的举例和最重要熔盐体系的处理等内容都将在本书中涉及。绝大多数举例来源于作者已发表的科研成果。

本书的目的不仅仅是给大家提供熔盐体系不同性质的研究进展和测量方法，还涉及了开展熔盐模拟的可能性，这将使我们有可能根据纯组元的特性来预测混合物电解质的性质，从而避免所需要的实验研究。在大多数情况下，实验测量的费用是很贵的。本书还涉及了研究熔盐电解质结构（离子组成）的直接方法。

在 20 世纪的最后十年中，实验方面，尤其是计算方面取得了显著进展。

于是出现了一些新的实验方法和对数据处理的数学分析方法。这些新的信息并没有以系统的方式给出，所以从事这一领域的很多人对此并不了解。因此这本书填补了这一科学领域的空白。这本书还提供了熔盐化学领域最新研究进展的文献，以及一些使用 X 射线衍射技术、X 射线吸收精细结构（XASF）方法、拉曼光谱分析和核磁共振等技术研究熔盐所取得的新结果和新见解。

此外，本书的目的不是给大家提供一些过去二三十年开展的熔盐物理化学研究的文献综述。如果这样，就肯定超出了本书的框架。熔盐电化学也不会在本书中涉及。本人认为，基于熔盐电化学的复杂性和其应用的价值，应当写一本这方面的专著。本书也未涉及量子化学和分子动力学模拟方面的内容。

当然，近年来已经有一些这方面的书籍，例如俄罗斯作者 Antipin 和 Vazhenin（1964 年）的著作、美国作者 Blander（1964 年）的著作、Sundheim（1964 年）的著作、Mamantov 等人（1969 年）的著作、Lumsden（1966 年）的著作、Lowering 和 Gate（1983 年）的著作。自那以后，关于熔盐体系的物理性质的文章仅限于零散的杂志文章。

这本书可作为熔盐化学领域的研究者的工具书使用。对于做毕业论文的本科生、做博士论文的研究生、大学里的教师、研究所和学术机构的科学家、工业界的科学家等，都可以从本书获得该领域的最新知识。

在此，我要向我的指导老师 Milan Malinovsky 教授表示感谢，他教授给我熔融盐的理论；向 Kamil Matiasovsky 教授表示感谢，他教授我实验技术；向 Ivo Provks 博士表示感谢，他帮助我理解了一些热力学方面的知识。同时，我还要向斯洛伐克技术大学的 Pavel Fellner 教授致以诚挚的谢意，在本书的创作过程中，他提供了很多宝贵的建议和意见，从而使本书得以完善。

我还要感谢斯洛伐克科学院无机化学研究所的同事，在我职业生涯中，感谢他们所提供的帮助，感谢我们之间的友谊。

最后，我要感谢我深爱的妻子，没有她的耐心、支持和帮助，我是无法完成这本书的写作的。

Vladimír Daněk

2005 年

# 目 录

|   |     |
|---|-----|
| 1 简介  | 1   |
| 2 熔盐体系的主要特征   | 3   |
| 2.1 含有多价态金属的熔盐结构  | 6   |
| 2.1.1 一价电解质体系   | 6   |
| 2.1.2 含有二价阳离子的体系  | 13  |
| 2.1.3 包含三价阳离子的系统  | 17  |
| 2.1.4 包含四价阳离子的系统  | 26  |
| 2.1.5 包含五价阳离子的系统  | 30  |
| 2.1.6 包含六价阳离子的系统  | 32  |
| 2.1.7 含有卤化物和氧化物的系统  | 35  |
| 2.1.8 包含阶跃电子的系统   | 49  |
| 2.1.9 硅酸盐熔体的系统  | 62  |
| 2.1.10 碱金属硼酸盐的系统  | 63  |
| 2.1.11 冶金炉渣系统   | 64  |
| 3 相平衡   | 66  |
| 3.1 热力学原理   | 66  |
| 3.1.1 吉布斯相律   | 66  |
| 3.1.2 杠杆规则  | 67  |
| 3.1.3 溶液热力学   | 68  |
| 3.1.4 熔盐的热力学模型  | 73  |
| 3.2 凝聚体系的相图   | 94  |
| 3.2.1 二元系   | 94  |
| 3.2.2 三元系   | 100 |
| 3.2.3 四元系   | 107 |
| 3.2.4 CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 体系 | 108 |
| 3.3 实验方法  | 110 |
| 3.3.1 热分析   | 110 |
| 3.3.2 冰点测定法   | 111 |
| 3.3.3 差热分析  | 119 |
| 3.4 相图计算  | 120 |

|  |            |
|--|------------|
| 3.4.1 热力学和相图数据联合分析 .....   | 120        |
| 3.4.2 四元系 KF-KCl-KBF <sub>4</sub> -K <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> 相图的计算 ..... | 123        |
| <b>4 焓 .....</b>   | <b>127</b> |
| 4.1 热力学原理 .....  | 127        |
| 4.1.1 盖斯定律 .....   | 127        |
| 4.1.2 基尔霍夫定律 .....   | 128        |
| 4.1.3 反应焓 .....  | 128        |
| 4.1.4 熔化焓的估算 .....   | 129        |
| 4.1.5 焓平衡 .....  | 133        |
| 4.2 实验方法 .....   | 134        |
| 4.2.1 量热法 .....  | 134        |
| <b>5 密度 .....</b>  | <b>147</b> |
| 5.1 理论背景 .....   | 147        |
| 5.1.1 摩尔体积 .....   | 147        |
| 5.1.2 偏摩尔体积 .....  | 147        |
| 5.1.3 二元和三元体系中的应用 .....  | 148        |
| 5.2 实验方法 .....   | 154        |
| 5.2.1 流体静力称重法 .....  | 155        |
| 5.2.2 最大气泡压力法 .....  | 156        |
| <b>6 表面张力 .....</b>  | <b>158</b> |
| 6.1 热力学原理 .....  | 158        |
| 6.1.1 吉布斯方程 .....  | 159        |
| 6.1.2 理想和严格正规二元混合物的表面吸附量 .....   | 162        |
| 6.1.3 三元体系的表面张力 .....  | 165        |
| 6.1.4 表面张力模型 .....   | 168        |
| 6.2 实验方法 .....   | 170        |
| 6.2.1 毛细管法 .....   | 170        |
| 6.2.2 最大气泡压力法 .....  | 171        |
| 6.2.3 脱离法 .....  | 173        |
| 6.2.4 液滴法 .....  | 177        |
| 6.3 接触角 .....  | 178        |
| 6.3.1 接触角的测量 .....   | 178        |
| 6.4 界面张力 .....   | 178        |
| 6.4.1 实验方法 .....   | 179        |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 7 蒸气压               | 183 |
| 7.1 热力学原理           | 183 |
| 7.1.1 气体混合物         | 183 |
| 7.1.2 气-液平衡         | 184 |
| 7.2 实验方法            | 184 |
| 7.2.1 沸点法           | 185 |
| 7.2.2 蒸发法           | 188 |
| 8 电导率               | 192 |
| 8.1 理论背景            | 192 |
| 8.1.1 “理想”和真实溶液的电导率 | 193 |
| 8.1.2 三元体系中的电导率     | 203 |
| 8.2 实验方法            | 204 |
| 8.2.1 毛细管电导池        | 206 |
| 8.2.2 连续变化电导池常数电导池  | 207 |
| 8.2.3 双电极电导池        | 209 |
| 8.2.4 四电极电导池        | 209 |
| 9 黏度                | 211 |
| 9.1 理论背景            | 211 |
| 9.1.1 理想和真实溶液的黏度    | 211 |
| 9.1.2 二元和三元体系中的应用   | 212 |
| 9.2 实验方法            | 217 |
| 9.2.1 扭摆法           | 217 |
| 9.2.2 落体法           | 223 |
| 9.2.3 旋转法           | 224 |
| 10 熔盐结构的直接研究法       | 227 |
| 10.1 X 射线衍射和 XAFS 法 | 227 |
| 10.2 拉曼光谱法          | 228 |
| 10.2.1 理论背景         | 229 |
| 10.2.2 熔体中的拉曼散射特性   | 230 |
| 10.2.3 实验测量方法       | 231 |
| 10.2.4 不同体系的拉曼光谱研究  | 232 |
| 10.3 核磁共振           | 237 |
| 10.3.1 理论背景         | 237 |
| 10.3.2 实验测量方法       | 239 |
| 10.3.3 高温 NMR 测量    | 240 |



# 1 简介

无机离子熔体代表了一类无水熔剂和熔液，无论从基础研究的角度还是它在技术实践中现在和未来的应用都引起了人们的关注。目前，它在许多领域得到了应用，例如，作为电解质用于生产铝、镁、碱金属和耐火金属；在黑色冶金中，它们以熔渣的形式聚集钢铁生产过程中产生的废弃物和反应产物。熔盐电解质可以用于电化学金属电镀，例如，铝电镀、渗硼或者用于难熔性金属层电沉积（钛、钼、铌等）。碱金属卤化物和锆、钍、铀、铍的混合物还可以作为储热介质用于核电站的一级回路中。

储能介质需要相当高的熔化焓，碱金属卤化物和氢氧化物的混合物在储能方面有潜在应用的能力。碱金属碳酸盐可以在碳酸盐燃料电池中作为电解质。氧化物熔体最主要的应用是在玻璃制造业，这主要归因于氧化物熔体易于处于过冷态和易于形成玻璃态。

近来，熔体作为化学和电化学反应的中间媒介的重要性也在不断增加，主要用于功能性和结构性陶瓷所需化合物的合成方面。例如，具有尖晶石和钙钛矿结构的双氧化物；具有共价键性质的二元混合物，这种混合物主要集中在过渡金属的硼化物和碳化物。

为了判断某一熔体是否适用于技术实践，对于熔体的物理化学性质的深入了解是必不可少的。目前，无机熔盐性质的数据库的范围是相当广泛的。我们已经知道很多熔盐体系的性质，例如相平衡、熔化焓、热容量、密度、电导率、黏度、表面张力以及许多熔盐原电池的电动势，这些熔体的性质是为满足技术应用的需要才测量的。

然而，发表的这些有关熔盐体系的物理化学性质常常是不完整的，并且在一些情况下，不同的作者给出的结果也或多或少的有些不同。其原因是实验测量的熔盐体系的物理化学性质有时候是不充分的：首先，缺乏昂贵的结构材料；其次，测试成本相当高，主要是制造用于性质测量的特殊仪器成本昂贵。

显然，我们在具体的应用中应该选择一个适当的熔盐，通常该熔盐是一个多组分混合物，选择的原则是依据给定温度下的最优的物理化学性质。考虑到直接测量在实验方面的困难性，利用一些使用方便的结构模型来预测某种具体熔盐的物理化学性质将比直接测量更便宜，这些模型通常基于熔体组元纯物质的基本性质来预测混合物熔盐体系的理化性质。因此有必要知道这些性质与成分、温度等因素之间的函数关系。这种关系的具体形式通常是由熔盐体系的结构（离子组成）决定的，然而在很多情况下我们对熔盐体系的结构知识还知之甚少。最近，对无机熔盐结构的研究得到了迅速发展。这主要得益于实验技术的发展，尤其是高科技电子技术和电子计算机技术方面的实质性的改善。然而，现阶段我们对熔盐体系物理化学性质的知识的了解程度要高于对其的解释。首先，这是由于我们缺乏对熔盐结构的了解。尽管我们将高温 X 射线衍射技术应用于液相分析，但是这种技术还不能对熔盐的结构进行解析，这主要是由于我们依然缺乏结构分析的合适方法。近年来出现了一些相比较而言更成功的分析方法，例如高温红外光谱、拉曼光谱，NMR、MAS NMR 等复杂仪器分析法，以及一些数值方法，主要是量子化学方法和分子动力学

方法。

对于最后提到的研究方法，它所需的测量设备在市场上是可以买到的，并且只需要做少许修改就可满足对熔盐测量的适应性。对于测量熔体物理化学性质的这些设备在市场上根本无法获得。这些测量，特别是其精度取决于科学家和实验室的工作人员的技能。例如，要想构建高温扭摆黏度计，需要对这项技术的许多方面有深入的了解才行。在这里还必须强调，科学的研究结果的准确度和精密度必须比工业应用所需的至少高1个数量级。另外，采用常规性的知识许多工业测量是没有必要的，因为许多数据都可以很好地估测出来。

通常，任何一种电解质都是由溶剂和溶质构成的。溶剂通常是碱金属卤化物，溶质通常是沉积金属的化合物。此外，电解质中还有可能含有其他添加剂，这些添加剂可以提高电解质的性质，或是有助于改善金属沉积。

对于某种特殊用途，必须使用某种特定的熔盐体系。例如，金属在电沉积时，我们需要测定几种不同类型的熔盐体系。依据文献分析和使用的电活性物质种类，这些电解质可以分为两大类：

- (1) 含有沉积金属的卤化物体系；
- (2) 含有沉积金属的氧化物或含氧化合物体系。

在所有的研究系统中，最重要的任务之一就是要找到一种适合的电解质，这种电解质不仅要具有适合的理化性质，同时有助于我们得到希望的电沉积产品。所有的问题都与电解质的真实结构密切相关，也就是熔体的离子组成。

最近人们开始关注氧化物的作用。这种氧化物或者作为电活性物质、或者作为杂质、或者作为添加剂用于过渡金属的电沉积过程中。例如，在钼的电沉积过程中，无论采用 $K_2MoO_4$ 还是 $KF-K_2MoO_4$ 混合物都无法得到金属钼沉积物。然而如果向熔体中加入少量的氧化硼或是氧化硅时，就可以获得质地光滑且附着力好的钼沉积物。同样，在铌、钽的电沉积过程中，氧的存在将有助于纯金属的电沉积。这些氧或者来自于水分，或者有目的的加入。氧的引入在熔体中形成了复杂的氧卤复杂化合物。这些化合物低的结构对称性降低了金属电沉积的能量状态，使得纯金属在阴极更容易沉积。

因此，可以将本书作为一个熔盐物理化学性质的测量指南，这是本书的主要目的。同时，本书还对多种熔盐体系的性质和结构做了简要的描述。这本书只讨论了直接测量方法和数据的不同处理方法，对计算机模拟法没有涉及。