

Journal of Electrochemistry

Volume 18

Issue 3 *Special Issue of Electrochemical
Materials and Surface/Interface Study (Editor:
Professor WAN Li-jun)*

2012-06-28

Novel Molten-salt Electrolysis Processes towards Low-carbon Metallurgy

Wei XIAO

Hua ZHU

Hua-Yi YIN

De-Hua WANG

Recommended Citation

Wei XIAO, Hua ZHU, Hua-Yi YIN, De-Hua WANG. Novel Molten-salt Electrolysis Processes towards Low-carbon Metallurgy[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(3): Article 1.

DOI: 10.61558/2993-074X.2903

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss3/1>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

熔盐电化学低碳冶金新技术研究

肖巍, 朱华, 尹华意, 汪的华*

(武汉大学资源与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 本文重点介绍“氯化物熔盐体系电解还原固态氧化物冶金过程的高效化”和“氯化物熔盐体系电裂解硫化物及熔融碳酸盐与熔融氧化物体系电分解氧化物无温室气体排放冶金”的研究进展,结合武汉大学的部分代表性工作阐述了相关技术的原理,以期揭示熔盐电解技术在节能减排和资源高效利用上的优势及其发展前景,为发展短流程、低碳高效的电化学冶金工业提供理论和技术支持。

关键词: 熔盐; 电化学; 冶金; 低碳

中图分类号: O646

文献标识码: A

传统冶金工业使用碳基材料作为能量传输载体,能量效率低,消耗大量化石能源,排放大量温室气体.以钢铁生产为例,2010年中国粗钢产量达6.2亿吨(占全球产量的44%),二氧化碳排放近10亿吨.发展低碳冶金技术是减少二氧化碳排放的迫切需求.借助电子传递作为能量载体的电化学冶金过程,无额外的二氧化碳排放,反应过程易于调控,预期具有较高的能量效率.随着绿色可再生能源(如太阳能,风能,地热能及核能)等能源研究的不断深入,清洁高效的电化学冶金新技术将发挥越来越重要的作用.

高温熔盐作为一种离子导体,具有很宽的电化学窗口,况且高温下反应动力学速度快,因此是电化学冶金理想的电解液,电解铝工业是其中成功的典范.此外,碱金属和碱土金属以及低熔点的轻稀土金属也多采用熔盐电解法生产.但是,涉及高熔点的难熔金属,传统的熔盐电解方法则受限于原料的低溶解度和产物的枝晶生长,很难大规模电解制备.“熔盐电解固态化合物”^[1]和“熔融氧化物电解”^[2]是近十多年来国际上广受关注、环境友好的电化学冶金新技术.2005年《电化学》曾介绍了武汉大学在该领域的初期工作^[3].之后数年,武汉大学不仅成功制备了Si^[4]、Ti^[5-7]、Zr^[8]、Cr^[9]、Mo^[10]、W^[11]、Nb^[12]、Ta^[13]、Fe^[14]、重稀土^[15]等多

种金属和钛合金^[16-18]、锆合金^[8,16,19]、稀土合金^[20-22]等功能材料,还拓展了新的熔盐体系^[11,23],开展了较为系统深入的基础理论研究^[24-28].本文从节能和减排的角度,结合其中若干代表性工作,阐述加快固态阴极电化学还原过程的动力学速度、提高能量效率和实现二氧化碳零排放的途径,展望相关技术的发展趋势.

1 熔盐电解还原固态氧化物冶金过程的高效化

电化学冶金技术的竞争力很大程度上取决于其时空产率、能量效率、前驱物成本以及产品的附加值.熔盐电解固态氧化物制备金属/半导体/合金的核心是以固态氧化物为阴极并在低于金属熔点的温度和熔盐分解的电压下电解^[1].直接将固态化合物前驱物在阴极电化学转化为固态产物,具有流程短、不长枝晶的优点,但这一电化学转化过程涉及复杂的固/固、固/液界面和固液相的反应和迁移转化步骤^[29],体现出多孔电极反应过程的特征,从而其固态阴极的结构、氧化物的物理化学性质、体系温度、电解电压等都会对该动力学过程产生显著影响.加快这一过程的反应动力学速率是提高时空产率和能量效率的根本途径.对此,研究者们就理论和技术两方面开展了相关研究.

1.1 固态阴极电化学还原的动态固/固/液三相界线电化学理论

大多数固态氧化物都具有绝缘特性,因而固态阴极活性物质还原的电极反应被认为是一个典型的第2类电极过程。反应发生在集流体(固态)/氧化物(固态)/熔盐电解质(液态)的三相反应区,而其阴极的还原过程则是一个固/固/液三相反应区不断生长、扩展和消亡的过程。固态氧化物的还原起始于集流体/氧化物/熔盐三相界线,其中电子在集流体/氧化物界面传递,同时氧化物中的氧离子化并从氧化物/熔盐界面进入熔盐。反应初期,还原反应在氧化物表面沿表面三相界线传播,反应速率主要受电化学极化控制^[24],还原速率主要取决于反应本身的化学特性以及施加的极化电位。诚然,倘若反应产物的电导率较低时也会产生由于 IR 降引起的欧姆极化。与此同时,金属/氧化物/熔盐三相界线也会向固态阴极本体(深度方向)传播而使整个氧化物阴极块还原。随着还原反应不断向深度(纵深)方向扩展,电解生成的多孔金属层的欧姆极化和氧离子在多孔层电解液中的浓差极化不断增大,导致深度方向的还原速率不断变小,甚至成为体相绝缘化合物还原反应的速控步骤^[25-26]。因此,减小多孔金属层中的欧姆极化和浓度极化是提高熔盐电解固态氧化物材料制备的生产效率和能量效率的关键。Deng 和 Xiao 等^[24-26]根据反应过程的物理图像和相关电化学原理构建了动态固/固/液三相界线模型,能够较好的定量阐释这一过程,从而可为理解和掌握该反应过程提供理论指导。

1.2 阴极块体中传质过程的强化途径

就导电性良好的金属产物而言,其还原过程中多孔固态阴极内的浓度极化往往成为阴极还原动力学的决定因素。固态阴极的孔隙率对还原速率影响巨大。通常,孔隙率越大,阴极还原速率越快^[7,15,30],而其初始孔隙率则与阴极前驱体的制备条件(如造孔剂的添加、制片压力、烧结温度和时间等)密切相关。然而,有别于燃料电池中的多孔电极,固态阴极的孔隙结构并非静止不变,而是随着反应中间产物和最终产物的摩尔体积以及反应产物的烧结性能之不同,在还原反应进行中变大或变小。若电解过程的中间产物和最终产物的摩尔体积小且反应产物烧结不严重,则孔隙率可能会随着还原反应的进行而增大,从而有利于还原

反应的持续快速进行。反之,若反应中间产物或反应产物的摩尔体积大于初始反应物,或者还原的金属产物烧结严重都会降低固态阴极内的孔隙率从而导致氧离子的传质缓慢,对应的阴极还原动力学受阻。因此,提高和保持固态阴极高的孔隙率十分重要。此处试以二氧化钛和氧化铌固态阴极还原为例说明。

熔盐电解还原固态二氧化钛是一个复杂的过程。首先,二氧化钛片在氯化钙熔盐中脱氧时,部分脱氧的二氧化钛具有一定的电子导电性,并在试片内释放出氧负离子。由于深度方向上存在氧离子的迁移困难,为保持阴极片的电中性,熔盐中的钙离子会进入阴极反应区并生成热力学更稳定的钙钛矿($\text{Ca}_\delta\text{TiO}_x$, $\delta \leq 1$, $x \leq 3$, 如 CaTiO_3 和 CaTi_2O_4)。又因钙钛矿相的摩尔体积大于钛的氧化物($\rho\text{TiO}_2 = 4.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho\text{Ti}_2\text{O}_3 = 4.49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\rho\text{CaTiO}_3 = 4.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),电解过程中生成的钙钛矿会造成阴极孔隙率的减小,从而使氧离子的传质更加困难。为了减少电解二氧化钛过程中现场生成的钙钛矿对电解能量效率的恶化,Jiang 等采用非现场钙钛矿化取代现场钙钛矿化,即直接由固态钙钛矿(CaTiO_3)电解制备钛金属^[6]。实验结果表明,与电解二氧化钛相比,在氯化钙熔盐中直接电解钙钛矿的还原速率大大提高;对制备相同纯度的钛金属,其电流效率提高了近一倍。考虑到大多数固态氧化物的直接还原过程都存在钙离子嵌入的中间过程,这一非现场钙钛矿化的方法对于提高熔盐电解固态化合物制备材料的能量效率提供了新的思路。

另一方面,钛和氧能形成一系列中间氧化物和固溶体,因此固态二氧化钛的直接电化学还原是一个多步的连续还原过程,包含 TiO_2 - Ti_3O_5 - Ti_2O_3 - TiO 等还原机理^[31-32]。如果这些中间产物的摩尔体积很大,同样会造成电解过程中氧离子传输的动力学困难,从而降低能量效率。实验中常观察到二氧化钛还原前期电流效率很高,而后期的脱氧过程速率缓慢效率低。比较金属钛和钛氧化物的摩尔体积比,分别为 $m(\text{Ti})/m(\text{TiO}_2) = 0.63$, $m(\text{Ti})/m(\text{Ti}_2\text{O}_3) = 0.74$ 和 $m(\text{Ti})/m(\text{TiO}) = 0.91$,说明随着二氧化钛电解的进行,阴极片的孔隙率逐渐减小,造成氧离子传质困难,以致电解后期脱氧过程的效率很低。提高二氧化钛前驱物的孔隙率是克服电解后期氧离子

传输困难的有效途径. Li 等采用循环回收的 NH_4HCO_3 为绿色造孔剂,制备了一系列高孔隙率(13% ~ 81%)的二氧化钛阴极压片. 平行电解实验表明,孔隙率低于 44% 的氧化物压片只能被部分还原. 在优化的孔隙率下(68%),脱氧较完全的钛金属能以较高的能量效率(电流效率 54%, 电解能耗 $12.3 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-Ti})^{-1}$) 电解制备^[7]. 上述金属/氧化物的摩尔体积比对指导固态氧化物的直接电化学还原具有指导意义. 当这一摩尔体积比远小于 1 时,即使前驱物的孔隙率不高,氧化物的还原仍能以较高的能量效率快速进行. 而当摩尔体积比接近 1 时,则需要选用孔隙率较大的前驱物来保证电解过程较高的能量效率. 倘如摩尔体积比大于 1 时,还原反应就不能在体相进行,就像电解固态氧化镁,因 $m(\text{Mg})/m(\text{MgO})$ 的摩尔体积比为 1.25,所以氧化镁压片就难以被直接电化学还原^[7].

影响固态阴极还原过程的因素除孔隙率外还有还原金属产物的烧结性. 由于阴极块的还原是一个由表及里的过程,若表层还原产物容易烧结就可能导致阴极块外层孔隙率显著下降,这对一些低熔点的金属氧化物(如氧化镁、氧化铈等)的还原尤为明显. 此外,制备那些熔点处于 1200 ~ 1400 °C 的重稀土金属过程中外层产物的孔隙率下降也很突出.

不仅如此,大多稀土类的活泼金属,其固态还原往往还伴随着熔盐中钙的沉积,难免造成表面扩散通道被堵塞从而降低还原速率^[15]. Wang 等借助 NH_4HCO_3 造孔并优化控制电解条件,成功地在氯化钙熔盐中直接电解 Tb_4O_7 压片,得到了氧含量低于 4.2×10^{-3} 的金属 Tb,其能耗低于 $30 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-Tb})^{-1}$ ^[15].

需要特别指出的是,对于产物是导电性不佳的半导体材料(如 Si)和不易烧结的高熔点金属(如 W),初始试片的孔隙率过大可能导致还原产物之间以及还原产物与反应物之间的接触电阻增大,从而产生显著的欧姆极化,同样会降低阴极的还原速率. 实验中发现致密的石英比孔隙率甚高的二氧化硅粉末压片反而有更高的还原速率^[33].

1.3 活泼金属的欠电位还原和功能合金粉末的一步法电解制备

许多金属材料都是以合金的形式出现的,传统的合金制备方法多以价格昂贵的纯金属为原料

相互对掺,熔炼或由机械合金化制得(如图 1),工艺步骤多,能量利用效率不高. 从物理化学的角度看,多为自发反应的多种金属合金化过程,化学能并未得到有效利用. 再有,如上所述,在熔盐电解固态化合物制备活泼稀土金属时,由于稀土还原电势负、熔点低,使得过程的动力学缓慢、能量效率低下. 事实上,稀土金属大多和过渡金属以合金的形式使用. 若在熔盐中直接电解稀土氧化物与过渡金属氧化物的混合物(图 1),由于不同组分的分解电压不同,先还原生成的过渡金属能够对难还原组分的还原起到去极化作用并在试片内起到导电网络的作用,从而加速活泼组分的还原. 同时,合金化产物的烧结性能和导电性能也有别于一些低熔点金属,并可进一步对还原过程进行调控. 据此可以预期,电解还原混合氧化物,制备组分活泼性差异的合金的能量效率要高于传统合金制备方法.

相关研究指出,在氯化钙熔盐中难以电解还原固态氧化镧、氧化铈制备金属镧和铈,但沿着上述思路, Zhu 等^[34]通过熔盐电解氧化镧和氧化镍等的混合氧化物一步制备了 LaNi_5 系储氢合金粉末,电流效率近 50%,电解能耗低于 $5.5 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-LaNi}_5)^{-1}$. 进而利用改变前驱氧化物各物种的计量比来调控、掺杂产物的组成,如电解制备的 LaNi_4Co 的最大储氢比容量为 $325 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Qiu 等^[20-22]采用直接熔盐电解混合氧化物一步制备了高质量的稀土 Tb 基合金,其能耗为 $6.5 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-TbNi}_5)^{-1}$ 和 $11.1 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-TbFe}_2)^{-1}$. 得益于过渡金属 Ni、Fe 的去极化作用,使得混合氧化物的还原速率加快,能量效率大幅提高. Peng 等^[19]在氯化钙熔盐中电解混合氧化物制备不同组分的锆基合金,并研究了其储氢性能. 所得锆基储氢合金的电解能耗分别为 $14.0 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-ZrCr}_2)^{-1}$, $9.59 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-ZrCr}_{0.7}\text{Ni}_{1.3})^{-1}$ 和 $15.0 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Ni}_{1.3})^{-1}$,并且具有较高的比容量(最大比容量 $280 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)和较好的功率密度(当放电电流密度从 50 增加到 $600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,其比容量只减少了 20%)^[19]. Ma 等^[17]还直接以天然钛铁矿为原料,利用首先还原生成的铁对钛还原的去极化作用,在氯化钙熔盐中直接电化学还原制备了具有一定储氢性能的 TiFe 储氢合金,进一步提高了矿物资源的利用效率. 以上结果显示,熔盐电解固态氧化物技术在制备合金方面具有高效节能的

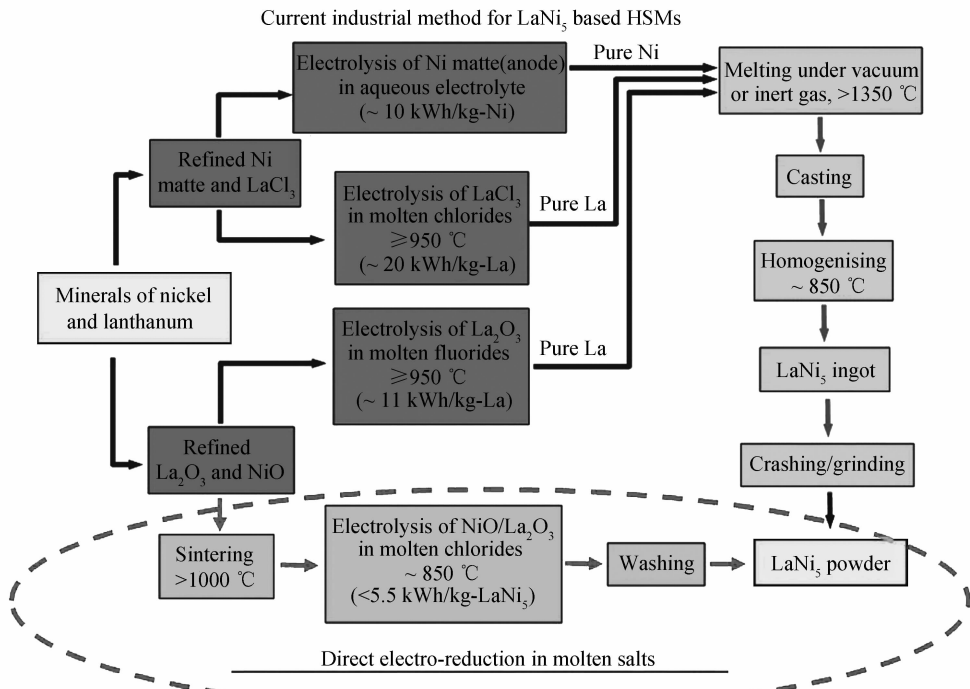


图1 传统冶金方法和熔盐电解法(虚线区域)制备储氢合金 LaNi_5 的流程对比图^[34]

Fig. 1 A comparison of flow-charts between traditional metallurgical route and direct electro-reduction in molten salts (dashed zone) on the production of a typical hydrogen storage material, LaNi_5 ^[34]

特性.

1.4 (多孔)金属材料的近净成型电解制备

熔盐电解固态化合物得到的产物虽然都是固态,但是不同金属、半导体或合金产物的孔隙率有较大的差别.对于金属和合金产物,由于产物中自由电子的影响,产物颗粒在反应高温下易于团聚而形成三维相连的结构.熔盐电解制备的铈^[12]和钽^[13]为粉末颗粒,这是由于铈和钽具有极高的熔点,电解生成的金属不易团聚烧结.而对于硅^[4],由于其结构中缺少自由电子,电解生成的硅很难原位烧结,产物为硅粉.对于钛^[6]、锆^[8]和铁^[14]这类熔点不高的金属材料,电解得到的颗粒极易自团聚烧结成块或成海绵态,故其电解产物能够基本保持氧化物前驱物的几何形状和较低的孔隙率.这一发现为直接熔盐电解预制成型的氧化物坯体制备钛基或锆基器件提供了新的思路. Peng等^[8]在氯化钙熔盐中电解二氧化锆粉末压片,得到了金属锆的压片,在优化条件下,电解电流效率高达45%,电解能耗低于 $7.8 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-Zr})^{-1}$;实验前后,锆的收率高达99%,且电解前后阴极的除了发生烧结孔隙率变小外,其几何外形基本保持不变.锆基材料由于有小的中子吸收截面、高的机

械强度和优良的耐腐蚀性能,超过90%的锆基材料用于核反应堆的燃料包壳管.一般用做燃料包壳的锆管壁厚不超过1 mm,直径在8~15 mm之间.采用熔盐电解锆和铌的混合氧化物预成型管,直接制备了几何尺寸适用于核反应堆的燃料包壳管的金属锆管和Zr-2.5Nb管,而且制备的锆基管具有极低的孔隙率和较高的机械强度^[8].还可利用在氯化钙熔盐中电解二氧化钛/二氧化锆混合氧化物压片,直接制备出TiZr合金片^[16].实验结果表明,可以通过控制电解温度来调控TiZr合金的物相,从而可控制备 α -TiZr、亚稳态 β -TiZr和 $(\alpha + \beta)$ -TiZr.其中 $(\alpha + \beta)$ -TiZr具有优良的耐腐蚀性能以及与人体骨骼相近的弹性模量,有望在医用植入器件方面得到应用^[16].

2 二氧化碳零排放的熔盐电化学冶金新技术

上面介绍了加快氯化物熔盐中电解固态氧化物制备金属/合金短流程方法的阴极还原速率和提高能效的途径,但一个清洁高效的冶金技术还需要做到低的碳排放.目前在氯化物熔盐中电解氧化物大都以石墨作阳极,高温下氧离子在石墨

阳极上放电仍然产生碳氧化物的排放. 研究开发高性能的惰性阳极是实现电化学冶金过程零排放的前提. 但由于氧离子和氯化物熔盐有很强的腐蚀性, 如电解铝工业惰性阳极的研发, 研制适用于该体系的具有实用价值的析氧惰性阳极面临诸多挑战. Yin 等^[27]应用热力学计算了常见金属在氯化物熔盐中的几种典型反应, 比较不同金属在熔盐中的稳定性及其氧化物的稳定性, 同时考察了不同金属在氯化物熔盐中的电化学极化行为及氧离子浓度对金属阳极极化的影响. 结果表明, 除了贵金属钌, 其它金属在氯化钙基熔盐中的稳定性均不能令人满意. 发展金属氧化物与金属的复合阳极是未来努力的方向^[27]. 近年来, 研究者也另辟蹊径, 采用非氧化物前驱物以改变阴阳极反应或者采用低腐蚀性的熔盐体系, 为发展二氧化碳零排放熔盐电解体系作出了新的探索.

2.1 电裂解固态硫化物

与氧化物类似, 自然界中也同时存在着大量的金属硫化物矿. 如以固态金属硫化物为阴极电解制备金属, 那么金属硫化物的硫便以离子状态从阴极迁至阳极放电, 从而使该阳极的电极反应改变为单质硫的析出反应. 硫的化学反应活性不及氧, 故有可能因此而提高石墨等普通阳极材料的稳定性. 此外, 金属硫化物(如 MoS_2) 的分解电位也低于其对应的氧化物, 倘若采用固态硫化物作为前驱体熔盐电解制备金属也可能是一个更加节能的办法. 虽然高温下硫与碳反应生成二硫化碳在热力学上是可行的, 但是其反应的吉布斯自由能绝对值很小并且动力学缓慢. Li 等^[10]使用氯化钙熔盐体系和石墨阳极电解固态 MoS_2 阴极试片, 成功实现了 MoS_2 的电裂解, 于阴极上得到金属 Mo, 石墨阳极上生成 S_2 蒸气, 逸出高温反应器后可以固态硫的形式被收集^[10]. 高温裂解下阳极自身既未因 S_2 的生成而腐蚀, 也未发生阳极的钝化, 从而实现了以石墨作为惰性阳极的零碳排放电解冶金. 由于 MoS_2 优良的导电率, 还原过程能以很快的速率完成. 依此衍进, 采用氯化物熔盐体系电解固态硫化物也相继被成功地用于 Cu ^[35] 和 W ^[11] 的零排放制备.

2.2 熔融碳酸盐体系的电解冶金

与卤化物熔盐相比, 熔融碳酸盐的腐蚀性要温和得多. 从以往有关熔融碳酸盐燃料电池的研

究成果看, 一些金属和陶瓷材料在熔融碳酸盐中均具有令人满意的稳定性, 很有希望成为熔融碳酸盐电解冶金可实用化的惰性阳极. 美中不足的是熔融碳酸盐的电化学窗口较之卤化物熔盐窄, 难以在熔融碳酸盐中电化学还原稀土、钛锆等的氧化物, 但其电位窗足以满足氧化铁、氧化镍等氧化物的电化学还原, 从而有可能实现基于熔融碳酸盐体系的绿色电解炼钢. Yin 等^[23]最近以 $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{11}\text{Fe}$ 合金作阳极于碳酸盐熔盐中电裂解固态氧化铁, 成功实现了零排放提炼铁和高附加值氧气的制备(见图2示意). 实验表明, 该绿色熔盐电化学冶金过程电流效率高达 95%, 电解能耗为 $2.87 \text{ kWh} \cdot (\text{kg-Fe})^{-1}$, 其镍基合金惰性阳极可在熔盐中连续稳定工作.

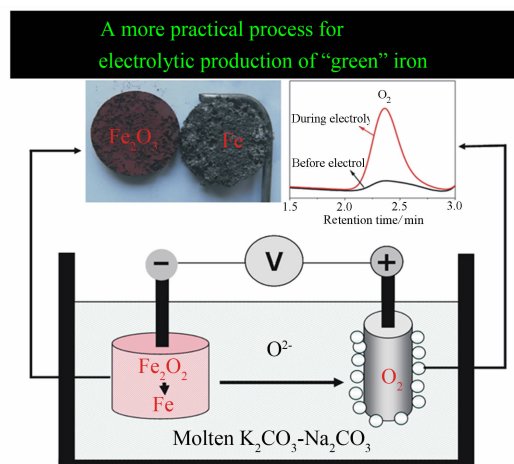


图2 以 $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{11}\text{Fe}$ 合金作惰性阳极于碳酸盐熔盐中电裂解固态氧化铁制备 Fe 和 O_2 的示意图

图中还给出了阴极在电解前后的光学照片和阳极气体产物的气相色谱表征^[23]

Fig. 2 A schematic representation of electrochemical splitting iron oxide into iron and oxygen gas in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ at 750°C using a solid iron oxide cathode and a $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{11}\text{Fe}$ alloy inert anode. The insets show the optical photo of cathode before and after electrolysis and gas chromatograms recorded from the outlet gas before and during electrolysis on the anode side^[23]

2.3 超高温熔融氧化物电解

前面讨论的熔盐电解过程都采用固态阴极, 因其反应物和产物均以固态的形式存在于阴极. 尽管这是一种适应性很广的低碳节能冶金新方法, 但也存在着产物分离上的困难, 其连续化生产

工艺尚难实现. 同时, 固态电化学过程的反应速率比液态电化学过程慢, 如果熔盐电解也可以采用液态阴极的工艺, 那么就期望电解过程达到更高的时空产率. 近年, 麻省理工学院的 Sadoway 在 DOE、AISI 和 NASA 的支持下致力发展超高温熔融氧化物电解冶金 (Molten Oxide Electrolysis, MOE) 技术 (见图 3). 该方法采用的熔融氧化物电解质具有高温下蒸气压低、对氧化物溶解度高、对阳极材料腐蚀性相对较小的优点, 且在极端高温下反应动力学速率快. Wang 等^[36]以铱作阳极, 在 1575 °C 电解含有 FeO 的 MgO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 氧化物熔盐, 在阴极和阳极分别制得了液态铁和氧气. 实验发现, 铱阳极的溶解速率低于 8 mm · y⁻¹, 是潜在的熔盐电解惰性阳极材料. 该工艺不仅为零排放的熔盐电解冶金工艺提供了新的思路, 而且对于认识极限工况下 (超高温) 的电化学过程以及材料的选择具有指导意义, 同时还极有望在空间资源的利用和生命保障系统的开发中得到应用^[37].

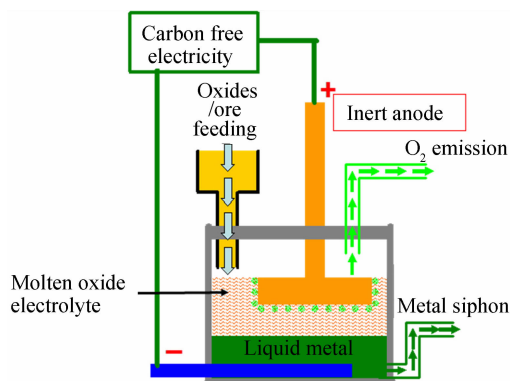


图 3 超高温熔盐电解氧化物制备液态金属和氧气的示意图

Fig. 3 A schematic illustration of molten oxide electrolysis process involving in electrolytic decomposition of a metal oxide into liquid metal and oxygen gas

3 结论与展望

以碳作为能量载体的现代工业给人类社会的可持续发展带来了巨大的挑战, 开发低碳高效的材料制备和资源利用技术是应对此挑战的必然选择. 采用电子作为能量载体的熔盐电化学冶金新工艺展示出良好的发展前景. 今后仍需从熔盐体系选择、熔盐电解工艺、电极过程机理、电极材料和高温电化学工程等方面进行系统深入的研究和创新, 从而为资源的高效合理利用和节能减排做

出实际贡献, 同时推动高温熔盐电化学学科的发展.

参考文献 (References):

- [1] Chen G Z, Fray D J, Farthing T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride [J]. *Nature*, 2000, 407 (6802): 361-364.
- [2] Sadoway D R. Prospects for metals extraction & waste treatment by electrochemical processing in molten salts [C]//Emerging Separation Technologies for Metals II, Minerals, Metals & Materials Soc, Cambridge, MA. 1996:341-347.
- [3] Wang D H (汪的华), Chen Z (陈政). Innovation in molten salt electrochemistry [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2005, 11 (2): 119-124.
- [4] Jin X B, Gao P, Wang D H, et al. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 43 (6): 733-736.
- [5] Ma M, Wang D H, Wang W G, et al. Extraction of titanium from different titania precursors by the FFC Cambridge process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 420 (1/2): 37-45.
- [6] Jiang K, Hu X H, Ma M, et al. "Perovskitization"-assisted electrochemical reduction of solid TiO₂ in molten CaCl₂ [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2006, 45 (3): 428-432.
- [7] Li W, Jin X B, Huang F L, et al. Metal-to-oxide molar volume ratio: The overlooked barrier to solid-state electroreduction and a "green" bypass through recyclable NH₄HCO₃ [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2010, 49 (18): 3203-3206.
- [8] Peng J J, Jiang K, Xiao W, et al. Electrochemical conversion of oxide precursors to consolidated Zr and Zr-2.5Nb tubes [J]. *Chemical Materials*, 2008, 20 (23): 7274-7280.
- [9] Qiu G H, Ma M, Wang D H, et al. Metallic cavity electrodes for investigation of powders [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152 (10): E328-E336.
- [10] Li G M, Wang D H, Jin X B, et al. Electrolysis of solid MoS₂ in molten CaCl₂ for Mo extraction without CO₂ emission [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9 (8): 1951-1957.
- [11] Wang T, Gao H P, Jin X B, et al. Electrolysis of solid metal sulfide to metal and sulfur in molten NaCl-KCl [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13 (12):

- 1492-1495.
- [12] Wu T, Xiao W, Jin X B, et al. Computer-aided control of electrolysis of solid Nb_2O_5 in molten CaCl_2 [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10 (13): 1809-1818.
- [13] Wu T, Jin X B, Xiao W, et al. Thin pellets; Fast electrochemical preparation of capacitor tantalum powders [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(2): 153-160.
- [14] Li G M, Wang D H, Chen G Z. Direct reduction of solid Fe_2O_3 in molten CaCl_2 by potentially green process [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2009, 25(6): 767-771.
- [15] Wang D H, Qiu G H, Jin X B, et al. Electrochemical metallization of solid terbium oxide [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45 (15): 2384-2388.
- [16] Peng J J, Chen H L, Jin X B, et al. Phase-tunable fabrication of consolidated ($\alpha + \beta$)-TiZr alloys for biomedical applications through molten salt electrolysis of solid oxides [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21 (21): 5187-5195.
- [17] Ma M, Wang D H, Hu X H, et al. A direct electrochemical route from ilmenite to hydrogen-storage ferrotitanium alloys [J]. Chemistry-A European Journal, 2006, 12 (19): 5075-5081.
- [18] Zhu Y, Ma M, Wang D H, et al. Electrolytic reduction of mixed solid oxides in molten salts for energy efficient production of the TiNi alloy [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51 (20): 2535-2540.
- [19] Peng J J, Zhu Y, Wang D H, et al. Direct and low energy electrolytic co-reduction of mixed oxides to zirconium-based multi-phase hydrogen storage alloys in molten salts [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19 (18): 2803-2809.
- [20] Qiu G H, Wang D H, Jin X B, et al. A direct electrochemical route from oxide precursors to the terbium-nickel intermetallic compound TbNi_5 [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (26): 5785-5793.
- [21] Qiu G H, Wang D H, Jin X B, et al. Preparation of $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ by direct electrochemical reduction of Tb_4O_7 - Fe_2O_3 pellet in molten calcium chloride [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2008, 44 (7): 859-862.
- [22] Qiu G H, Wang D H, Ma M, et al. Electrolytic synthesis of TbFe_2 from Tb_4O_7 and Fe_2O_3 powders in molten CaCl_2 [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, 589(1): 139-147.
- [23] Yin H Y, Tang D Y, Zhu H, et al. Production of iron and oxygen in molten K_2CO_3 - Na_2CO_3 by electrochemically splitting Fe_2O_3 using a cost affordable inert anode [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13 (12): 1521-1524.
- [24] Deng Y, Wang D H, Xiao W, et al. Electrochemistry at conductor/insulator/electrolyte three-phase interlines: A thin layer model [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (29): 14043-14051.
- [25] Xiao W, Jin X B, Deng Y, et al. Three-phase interlines electrochemically driven into insulator compounds: A penetration model and its verification by electroreduction of solid AgCl [J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13 (2): 604-612.
- [26] Xiao W, Jin X B, Deng Y, et al. Electrochemically driven three-phase interlines into insulator compounds: Electroreduction of solid SiO_2 in molten CaCl_2 [J]. ChemPhysChem, 2006, 7 (8): 1750-1758.
- [27] Yin H Y, Gao L L, Zhu H, et al. On the development of metallic inert anode for molten CaCl_2 - CaO System [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56 (9): 3296-3302.
- [28] Qiu G H, Jiang K, Ma M, et al. Roles of cationic and elemental calcium in the electro-reduction of solid metal oxides in molten calcium chloride [J]. Zeitschrift Fur Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences, 2007, 62 (5/6): 292-302.
- [29] Wang D H, Jin X B, Chen G Z. Solid state reactions: an electrochemical approach in molten salts [J]. Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry), 2008, 104: 189-234.
- [30] Centeno-Sanchez R L, Fray D J, Chen G Z. Study on the reduction of highly porous TiO_2 precursors and thin TiO_2 layers by the FFC-Cambridge process [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42 (17): 7494-7501.
- [31] Dring K, Dashwood R, Inman D. Voltammetry of titanium dioxide in molten calcium chloride at 900 °C [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 152 (3): E104-E113.
- [32] Dring K, Dashwood R, Inman D. Predominance diagrams for electrochemical reduction of titanium oxides in molten CaCl_2 [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 152 (10): D184-D190.
- [33] Yasuda K, Nohira T, Takahashi K, et al. Electrolytic reduction of a powder-molded SiO_2 pellet in molten CaCl_2 and acceleration of reduction by Si addition to the pellet [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152 (12): D232-D237.
- [34] Zhu Y, Wang D H, Ma M, et al. More affordable elec-

- trolytic LaNi_5 -type hydrogen storage powder[J]. Chemical Communications, 2007, 24: 2515-2517.
- [35] Ge X L, Wang X D, Seetharaman S. Copper extraction from copper ore by electro-reduction in molten CaCl_2 - NaCl [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (18): 4397-4402.
- [36] Wang D H, Gmitter A J, Sadoway D R. Production of oxygen gas and liquid metal by electrochemical decomposition of molten Iron oxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(6): E51-E54.
- [37] Vai A T, Yurko J A, Wang D H, et al. Molten oxide electrolysis for lunar oxygen generation using in situ resources[C]//Li B Q, Thomas B G, Zhang L, et al, Ed. TMS Annual Meeting—Jim Evans Honorary Symposium. Seattle Washington, 2010: 301-308.

Novel Molten-Salt Electrolysis Processes Towards Low-Carbon Metallurgy

XIAO Wei, ZHU Hua, YIN Hua-yi, WANG Di-hua *

(School of Resource and Environmental Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: This review focuses on recent developments in molten-salt electrolytic metallurgical processes with respect to 1) high-efficiency metallurgical technologies via electrolytic reduction of solid oxides in molten chlorides and 2) zero-carbon-footprint electrochemical splitting metallurgical technologies. Initiating with an introduction on dynamic solid/solid/liquid three-phase interlines electrochemistry for electrochemical reduction of solid cathode, the former aspect is discussed in terms of facilitating mass transfer throughout solid cathode, one-step production of functional alloy powders with the assistance of under-potential electroreduction of active metals and near-net-shape production of metal/alloy components. Whilst the latter is summarized by introducing some zero-carbon molten-salt electrolytic technologies including electro-splitting of solid sulfides in molten chlorides, electrometallurgical technology in molten carbonates and molten oxide electrolysis. With an attempt to demonstrate the proof-of-concept, the merits of molten-salt electrolytic technologies on environmental viability, energy-profitability and resource-utilization are also justified and highlighted, which, as hope, could form a basis for developing novel electrolytic processes for clean, energy-efficient and affordable metallurgy of materials.

Key words: molten salts; electrochemistry; metallurgy; less carbon footprint