doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2026.02.012
引用格式：秦小红，吴延科，王星奇，张欣楠，杨秀玉. 熔盐电解制备金属铪的研究进展[J]. 矿冶，2026，35(2)：266-274.
QIN Xiaohong, WU Yanke, WANG Xingqi, ZHANG Xinnan, YANG Xiuyu. Research progress on the preparation of hafnium metal by molten salt electrolysis[J]. Mining and Metallurgy, 2026, 35(2): 266-274.

熔盐电解制备金属铪的研究进展

秦小红[1,2,3] 吴延科[1,2,3] 王星奇[1,2] 张欣楠[1,2] 杨秀玉[1,2]
（1. 中国有研科技集团有限公司 高品质有色金属绿色特种冶金国家工程研究中心，
北京 101407；
2. 有研资源环境技术研究院（北京）有限公司，北京 101407；
3. 北京有色金属研究总院，北京 100088）

摘 要：金属铪（Hf）是一种稀有难熔金属，具有高温抗腐蚀性、突出的核性能和优良的加工性能，广泛应用于工业制造、航空航天、原子能工业等领域。传统的金属热还原法金属铪制备工艺具有工艺流程长、成本高、能耗大等局限性。熔盐电解法具有流程短、可小规模生产等优势，有望成为传统Kroll工艺的替代方案。本文综述了熔盐电解制备金属铪的研究进展，重点论述了该工艺的电解质体系和电化学机理的研究现状，以期为探索熔盐电解制备金属铪新工艺提供研究思路。

关键词：金属铪；熔盐电解；电解质体系；电化学机理；研究进展
中图分类号：TF841.1 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854（2026）02-0266-09

Research progress on the preparation of hafnium metal by molten salt electrolysis

QIN Xiaohong[1,2,3] WU Yanke[1,2,3] WANG Xingqi[1,2] ZHANG Xinnan[1,2] YANG Xiuyu[1,2]
(1. National Engineering Research Center for Environment-friendly Metallurgy in Producing Premium Non-ferrous Metals, China GRINM Group Co. Ltd., Beijing 101407, China;
2. GRINM Resources and Environment Tech. Co. Ltd., Beijing 101407, China;
3. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Hafnium metal (Hf) is a rare and refractory metal with high-temperature corrosion resistance, outstanding nuclear properties and excellent processing properties, which is widely used in industrial manufacturing, aerospace, atomic energy industry and other fields. The traditional metal thermal reduction method for producing hafnium has limitations such as long process, high cost and high energy consumption. The molten salt electrolysis method has the advantages of short process, small-scale production, etc., making it a promising alternative to traditional Kroll process. This paper comprehensively discusses the research progress of molten salt electrolysis to prepare hafnium, focusing on the research status of electrolyte system and electrochemical mechanism of this process, in order to provide research ideas for exploring a new process for molten salt electrolysis to prepare hafnium metal.

Key words: hafnium metal (Hf); molten salt electrolysis; electrolyte system; electrochemical mechanism; research progress

收稿日期：2025-07-18 **修回日期：**2025-10-17 **录用日期：**2025-10-23
基金项目：国家重点研发计划项目(2023YFC2908104)
第一作者：秦小红，硕士研究生，研究方向熔盐电解制备金属铪。E-mail：15608563263@163.com
通信作者：吴延科，博士，正高级工程师；E-mail：wuyanke@grinm.com
©Mining and Metallurgy Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

金属铪（Hf）位于元素周期表中第ⅣB族，是名副其实的稀有难熔金属[1,2]。作为一种具有高熔点、高密度、耐腐蚀等性能优势的材料，金属铪成为了军事领域发展的重要支撑[3]。高纯金属铪的热中子捕获截面高达115×10^{-28} m^2，可作为原子反应堆的保护装置和控制棒应用于原子能工业[4-6]。金属铪粉可用作火箭推进器，研制铪弹等[7]。此外，铪因具有较高的抗氧化性、良好的导电性、导热性及较低的电子逸出功被用于等离子切割工艺[8]。生产海绵铪的国家主要有美、法、俄、中等国，近年来受国际形势的影响，尤其是2022年俄乌冲突导致俄罗斯海绵铪断供，市场供应出现短缺，国际市场铪价大涨，每公斤从8 400~9 800元飙升至31 500~35 000元。2024年，我国铪产品出口额54 026万元，比2023年增长46.17%，铪领域获得了良好的收益[9]。然而我国锆铪资源禀赋较差，对外依存度高达90%，其中粗加工铪的进口量为22%[10]，具有一定的资源安全风险。因此，对金属铪制备工艺方法的进一步研究，可以促进相关领域的发展，缓解铪资源安全压力，具有十分重要的意义。

为了满足相关行业对金属铪的需求，人们开发了一系列金属铪的制备工艺，传统的金属铪制备工艺主要有镁还原法（Kroll法）、铝还原法和钙还原法。其中镁还原法是当下制备金属铪的主流工艺，主要工艺流程为：氧化铪经过氯化得到$HfCl_4$、$HfCl_4$提纯、还原和真空蒸馏[11]，该工艺较为成熟，但其间歇生产导致生产效率低的问题有待进一步改进[12,13]；铝还原法是将铪的氟化物在通过铝热还原制备铪铝合金，再将铪铝合金脱除铝和其他残余杂质得到较纯的金属铪[14]，存在铝热反应温度高、不可控、无法连续生产、产物不纯等问题，尚未应用于实际的生产[15]；钙还原法[14-16]主要工艺流程为在1 000 ℃左右以$CaCl_2$为助熔剂，在氩气的保护下用金属钙对HfO_2进行还原，然后将产物进行一系列的除杂得到金属铪，该工艺得到的产品为铪粉，且还原产物氧含量较高。熔盐电解法[17]的主要工艺流程为$HfCl_4/M_xHfCl_6$等铪基盐以及电解质的制备和熔盐电解，相较于以上金属热还原工艺，熔盐电解法具有流程短和可小规模生产的优点[18]。

基于以上背景，本文综述了熔盐电解法制备金属铪的工艺技术研究现状，重点论述了该工艺的电解质体系和电化学机理的研究现状，以期为开发新型氯化物熔盐体系电解制备金属铪工艺提供思路。

1 熔盐电解制备金属铪的电解质体系

熔盐电解制备金属铪的工艺中，影响电解效率的主要因素有熔盐电解质组成、电解温度、电流密度、电解物料纯度、电极过程等[19]，其中确定合适的熔盐体系对提高产品质量、制备粒度大、纯度高的金属铪产品具有重要意义。熔盐体系通常由熔盐电解质、铪源和添加剂组成，为了能够使熔盐电解过程处于最佳状态下运行，熔盐电解质需要满足相应条件[19]：1）熔盐电解质要具有良好的导电性和较低的挥发度；2）在一定的电解温度下，电解质要具有较低的黏度，并且利于阳极的气体排出；3）电解质不能与阴极材质和电解槽发生化学反应，要确保生产过程中电解质组分的可控性；4）在一定的电解温度下，铪源的溶解度要高；5）在熔盐电解的过程中，电解质应该选择熔点低、蒸气压小、成本低、导电性好的碱金属/碱土金属氯化物或氟化物。

1.1 氯化物电解质体系的研究现状

熔盐电解需在熔融态电解质下进行，即电解温度需高于熔盐体系的熔点。单一熔盐的熔点往往较高，导致电解温度高、能耗大，因此人们常用能形成较低共熔点的二元乃至三元熔盐体系。

相关研究人员[20-28]通过热力学性质、相图分析、实验测定等方法研究了常见氯化物熔盐体系的熔点与熔盐组成以及电导率与熔盐温度的规律，如表1和图1所示。

上述各类氯化物中，LiCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$易吸潮[29]，导致熔盐电解质含水，影响电解效率，导致产物含氧量较高，因此对原料存储和操作环境要求极高，$BaCl_2$、$ZnCl_2$属危化品，具有一定的毒性和腐蚀性，其中间产物以及副产物易造成环境污染并带来安全隐患，$SrCl_2$由于获取难度大导致经济成本高，因此以上氯化物在注重生产效率、环保安全、经济效益的实际生产中应用前景十分有限。

而氯化物电解质体系电解制备金属铪的研究始于1956年，美国矿业局[30]首次对熔盐电解精炼金属铪的可行性开展了研究，随后SPINK等[31]对氯化物电解质体系电解制备金属铪做了大量研究。此外，柳旭等[32,33]也利用氯化物电解质体系制备出了一定质量的金属铪，相关研究成果如表2所示。

吴延科等[34,35]开展了以NaCl-KC1-CsCl熔盐电

表1 常见氯化物电解质体系的配比和熔点

Table 1 Ratios and melting points of common chloride electrolyte system

电解质体系	各物质对应摩尔分数	熔点/℃
$SrCl_2$-$BaCl_2$	66.00%-34.00%	852
NaCl-$BaCl_2$	60.80%-39.20%	654
$CaCl_2$-$MgCl_2$[20]	54.80%-45.20%	609
NaCl-$SrCl_2$	48.40%-51.60%	562
$PrCl_3$-$CaCl_2$-$MgCl_2$[20]	44.80%-31.80%-23.40%	546
NaCl-KCl-$BaCl_2$	31.50%-39.90%-28.50%	535
NaCl-KCl-$SrCl_2$	0.31%-0.33%-0.46%	500
NaCl-$CaCl_2$[25]	49.03%-51.97%	499.2
NaCl-KCl-$CaCl_2$[24]	40.80%-7.50%-51.70%	496.5
$SrCl_2$-LiCl	36.70%-63.30%	488
NaCl-KCl-CsCl[28]	46.10%-29.60%-24.30%	483.16
NaCl-$CaCl_2$-$BaCl_2$	37.20%-46.60%-16.20%	454
NaCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$[25]	45.10%-26.30%-28.60%	431
KCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$[25]	11.63%-59.79%-28.58%	427.3
KCl-NaCl-$MgCl_2$[25]	33.70%-17.80%-48.50%	383.5
$CaCl_2$-$MgCl_2$-CuCl[26]	11.72%-4.82%-83.45%	380.4
KCl-NaCl-$CaCl_2$-$MgCl_2$[25]	31.80%-6.00%-16.80%-45.70%	380.3
KCl-LiCl	58.00%-42.00%	354
NaCl-$CaCl_2$-CuCl[26]	13.23%-8.70%-78.07%	296.98
NaCl-KCl-$ZnCl_2$[27]	18.60%-21.90%-59.50%	213

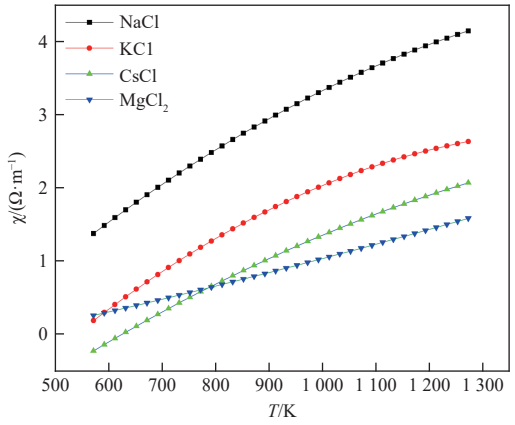


图1 部分氯化物电导率随温度变化规律

Fig. 1 The variation law of partial chloride conductivity with temperature

解质制备锆铪氯化物复合电解质的研究，他们以碳化铪为铪源，在该体系下制备出了低含氧量金属铪，解决了四氯化锆/四氯化铪易挥发，难以加入的问题，该体系具有出了一定的优势：熔点低、高温状态下稳定性好、成本较低，在熔盐电解制备金属铪领域具有较好的发展前景。

1.2 氟氯化物混合电解质体系的研究现状

由于氯化物电解质体系具有电流效率低、易挥发、电解过程产生氯气等缺陷，研究人员探索期望氯化物体系中添加F^-，促使生成更稳定的铪络合物HfF_6^{2+}，增加熔盐体系的稳定性，还能抑制铪的歧化反应。基于此，在氯化物熔盐体系的基础上发展起来的氟氯化物混合体系，成为了更受欢迎的选择[36,37]。值得注意的是，NaF具有一定的危险性[38]，对设备和环境十分不友好，且易发生氟离子富集，从而导致阳极效应和电解中断。因此严格控制氟化物比例、开发高效的废气回收处理系统，如碱性气体吸收塔，是解决该问题的一个方向。表3展示了部分常见氟氯化物熔盐体系的配比和熔点[39,40]，图2展示了部分金属氟化物电导率随温度的变化规律。

印度巴巴原子研究中心（BARC）、北京有色金属研究院等[40-44]研究了在氟氯化物电解质体系下制备金属铪的工艺，取得了一定的进展，但仍存在一些难点，相关电解质体系与研究成果总结于表4。

1.3 添加剂的研究进展

尽管目前在熔盐电解金属铪的研究中鲜有报道，但是通过添加剂调控熔盐体系的物化性质，如熔点、黏度、导电性、吸湿度、挥发度、离子络合度等，抑制杂质沉积与电极腐蚀，提升熔盐电解金属铪的效率与产物质量，有望在熔盐电解金属铪领域得到推广。

表2 氯化物电解质体系电解制备金属铪的研究成果

Table 2 Research results on electrolytic preparation of hafnium metal in chloride electrolyte system

作者	电解质	铪源	配比/%	研究成果
美国矿业局[30]	NaCl-KCl	$HfCl_4$	90-10-7 (mol)	产品硬度170 HB，电解产物夹盐率10%。
	LiCl-KCl		55-45-3 (mol)	产品硬度132-152 HB，电解产物夹盐率15%。
	NaCl-KCl	K_3HfCl_7	55-45-9 (mol)	K_3HfCl_7的挥发性显著降低，电解后熔盐中铪基盐溶解量降至1%。
	NaCl	KCl_2HfF_6	100-4.5 (mol)	产品硬度超过170 HB，电解产物夹盐率50%。
	NaCl-KCl	$HfCl_4$	50-50-63 (mol)	310 ℃下$HfCl_4$挥发导致未电解出金属铪。
			50-50-27 (mol)	565 ℃下电解出金属铪，电流效率70%。
SPINK等[31]	NaCl-KCl	$HfCl_4$	50-50-27 (mol)	获得了结晶铪，电流效率达70%。
柳旭等[32,33]	NaCl-KCl	K_2HfCl_6	50-50 (mol) K_2HfCl_6 15% (wt)	获得3.5 mm粗大枝晶状铪粉，具有较好的杂质分离效果；研究了电流密度对产物形态的影响：当电流密度$0.5<i\leqslant 1.0$ A·cm^{-2}时，铪的成核速率大于生长速率，产物颗粒较细，当$i\leqslant 0.5$ A·cm^{-2}时，产物颗粒较大；电解质中铪的浓度在5.1%左右时，铪粉的粒度达到最大，为110.27 μm。

表3 常见氟氯化物电解质体系的配比和熔点

Table 3 Ratios and melting points of common fluoride-chloride electrolyte system

电解质体系	组成/%	熔点/℃
NaCl-KCl-NaF[39]	0.45-0.45-0.10	585.8
NaCl-KCl-K_2HfF_6[40]	K_2HfF_6 5~30% (wt) NaCl∶KCl 1∶1 (mol)	606~648

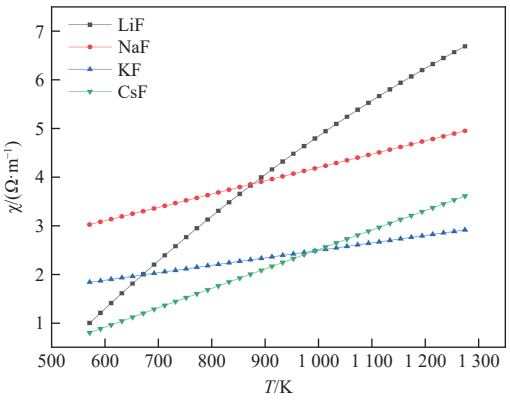


图2 部分氟化物电导率随温度变化规律

Fig. 2 The variation law of partial fluoride conductivity with temperature

李晴等[45]研究掺杂不同含量NaF后NaCl-KCl-$CaCl_2$熔盐体系的吸水性和结晶行为变化。结果表明，随着NaF含量增加，NaCl-KCl-$CaCl_2$盐的吸水性逐渐降低，其中10%NaF的吸水性最低。添加NaF后NaCl-KCl-$CaCl_2$盐的共晶行为发生变化，熔盐体系从单一共晶变为双共晶结构，导致相变温度区间范围扩展至496.5~593.3 ℃。何杰等[46]采用MC（Monte Carto）法研究了添加剂CaF_2和MgF_2对铝阴极表面电解质微观结构的影响。结果表明：MgF_2和CaF_2在阴极表面构成一个由Mg^{2+}和Ca^{2+}组成的“屏障”，阻碍了Na^+在阴极放电，从而明显提高了电流效率。王东等[47]研究了通过在反应过程中加入添加剂降低以富钛料为原料，NaOH亚熔盐法生产钛白的过程中的结块现象，4%高锰酸钾为较理想的添加剂。居殿春等[48]提出：以Na_2SO_4或Na_3PO_4作为固化剂，采用Ca^{2+}、Mg^{2+}固化工艺可将熔盐中的Ca^{2+}和Mg^{2+}以固态形式析出并排出，从而有效降低氯化物熔盐体系中钙、镁离子的含量，实现熔盐黏度的下降。

表4 氟氯化物电解质体系制备铪研究成果

Table 4 Research results on the preparation of hafnium in fluoride-chloride electrolyte system

作者/单位	电解质体系	铪源	对应比例	研究成果
SEHRA等[41]	NaCl-NaF	$HfCl_4$	85.54%~6.37%	电流效率60%，电解铪无法直接用于制造，碘化精炼提纯后获得了符合AEC规格的金属铪。
SHARMA等[42]	NaCl-NaF	$HfCl_4$	–	最大电流效率75%，电解铪硬度155 HB。
陈泰亨[43]	NaCl-KCl	K_2HfF_6（由电子束熔炼铪喷溅物制成）	NaCl∶KCl摩尔比：1∶1	获得粒度较细（<−75 μm）的铪粉，金属杂质元素符合原子能级要求，非金属杂质元素偏高，经电子束熔炼后，铪锭化学成分符合原子能级标准。
叶章根等[40]	NaCl-KCl	K_2HfF_6	K_2HfF_6质量分数为20%，NaCl∶KCl摩尔比：1∶1	最佳工艺条件下铪粉主要杂质总含量降低至0.07%以下。
WU等[44]	NaCl-KCl-NaF	K_2HfF_6	–	获得了枝晶状阴极产物，探明了不同NaF浓度下金属铪还原过程的差异性：控制NaF浓度可以实现Hf^{4+}到Hf的一步还原，提高电流效率。

2 熔盐电解制备金属铪的电化学机理

对熔盐电解制备金属铪电化学机理进行研究，探明电解过程电极反应机理和电极过程的控制步骤，可为实现高效率、低能耗、可控化的电解工艺提供理论指导。

2.1 熔盐电解法制备金属铪基本原理

熔盐电解法的基本原理[49,50]在于：熔融状态下金属离子和阴离子都处于游离状态，而离子在熔盐体系中具有较高迁移率，在外加电场的作用下发生有序迁移，其中阳离子快速地从阳极区域迁移至阴极区域，参与还原反应并在阴极上析出，阴离子则在阳极区域参与氧化反应。

图3为熔盐电解制备金属铪原理示意图，常用电解质主要包括碱金属以及碱土金属的氯化物以及氟氯化物的混合体系，铪源主要为$HfCl_4$、K_2HfCl_6等，

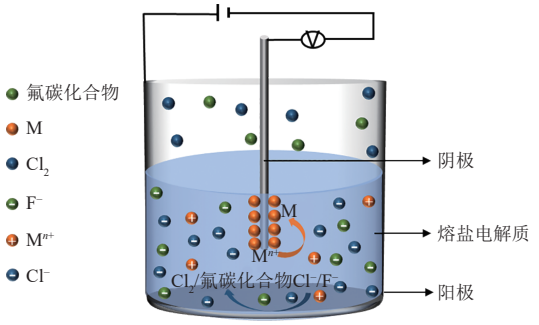


图3 熔盐电解法制备金属铪基本原理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the basic principle of preparing hafnium by molten salt electrolysis

在不同电解质体系、温度条件下，铪离子的存在形式有一定的差异，主要有Hf^{4+}、$HfCl_6^{2+}$、HfF_6^{2+}等[33,44]，铪离子在阴极被还原沉积出金属铪，Cl^-在阳极被氧化并析出Cl_2，在石墨阳极的工艺中，F^-以氟碳化合物的形式析出。

2.2 阴/阳极反应

熔盐电解制备金属铪常以铪氟酸钾或四氯化铪为原料，以不锈钢棒为阴极，以石墨为阳极，以碱金属氯化物或氟化物熔融盐与碱金属氯盐为电解质进行电解，以NaCl-KCl-K_2HfF_6熔盐体系为例，该工艺阴阳两极反应式为[17]：

阳极反应：

$$4Cl^- - 4e^- = 2Cl_2\uparrow \quad (1)$$

阴极反应：

$$Hf^{4+} + 4e^- = Hf \quad (2)$$

总反应：

$$Hf^{4+} + 4Cl^- = Hf + 2Cl_2\uparrow \quad (3)$$

叶章根[51]采用电化学方法研究了1 023 K下NaCl-KCl-K_2HfF_6体系中Hf^{4+}络合离子的阴极还原机理。循环伏安法分析得到Hf^{4+}络合离子的还原机理为两步还原过程：$Hf^{4+}+3e\rightarrow Hf^+$，$Hf^++e\rightarrow Hf$。上述两个过程均为扩散控制且反应可逆。计算得到了1 023 K下Hf^{4+}络合离子在NaCl-KCl-K_2HfF_6体系中的扩散系数为$6.930\times10^{-6}\ cm^2\cdot s^{-1}$。

WU等[44]研究了在1 073 K、不同NaF浓度下，Hf^{4+}在熔融NaCl-KCl-NaF-K_2HfF_6熔盐体系中的阴极还原机理。循环伏安法和方波伏安法的结果表明，在低NaF浓度下（$[F^-/Hf^{4+}]$的摩尔比为0~17.39），还原过程包括$Hf^{4+}\rightarrow Hf^{2+}$和$Hf^{2+}\rightarrow Hf$两个步骤；在高NaF浓度下（$[F^-/Hf^{4+}]$的摩尔比为17.39~23.27），还原过程为$Hf^{4+}\rightarrow Hf$一个步骤。

2.3 电极过程

熔盐电解工艺的电极过程有三个必要的单元步骤[52]：1）传质步骤，即反应物粒子从液态电极内部或溶液内部向电极表面附近输送；2）电子转移步骤，即反应物粒子在溶液与电极两相界面区得失电子；3）传质步骤或新相生成步骤，即产物粒子从电极表面向溶液内部或向液态电极内部疏散，或电极反应形成的产物为气态或晶态。

具体地，熔盐电解工艺制备金属铪的离子传导过程[49]可以分为以下几个步骤：1）在阳极区域碱金属氯化物或氟化物与碱金属氯盐熔融，金属离子进入熔盐体系；2）由于电场的驱动，金属离子从阳极区域迁移到阴极区域；3）金属离子在阴极区域被还原成并以金属形式在阴极表面析出，F^-/Cl^-在阳极被氧化。

以上步骤中，离子迁移是电解效果的关键影响因素，一方面提升离子迁移率能大幅提升电解速率，另一方面，熔盐的组成、配比以及离子种类的不同表现出不同的离子迁移率，而这种差异正是实现选择性沉积的关键[53]。此外，熔盐中离子的迁移速率受多种因素的影响，如温度、离子种类、熔盐体系组成等，一般情况下，提高电解温度会提升离子迁移速率，其原因在于：升高熔盐电解温度会降低熔盐黏度，从而减小离子阻力。

2.4 选择性沉积

同一熔盐体系里，不同金属离子的标准电极电位存在差别，这使得通过调控电解电位来实现不同金属离子的选择性沉积成为可能[49]。具体来说，在设定的电解电位下，只有那些更易于被还原的金属离子会在阴极得到电子并析出，其余的金属离子则会以离子形式留在溶液中。借助这种方式，能够达成不同金属的分离与富集。这是熔盐电解法提纯金属铪的一个重要机理。

表5和表6展示了部分常见熔融金属氯化物/氟化物在不同温度上的电极电位/理论分解电压，尽管同一金属离子在不同熔盐体系中的电极电位会有差异性，但是表5和表6一定程度上仍能反应金属在熔盐中被还原析出的先后次序，这对熔盐电解制备金属铪的工艺有以下指导意义：1）应选择电极电位比铪更正，且差异较大的金属离子电解质，避免与铪一

表5 部分熔融金属氯化物的电极电位[54]

Table 5 Electrode potential of partially molten metal chlorides[54]

金属离子	温度/℃			
	200	300	600	800
K^+	4.056	3.954	3.658	3.441
Ba^{2+}	4.056	3.975	3.728	3.568
Cs^+	4.002	3.896	3.599	3.362
Li^+	3.881	3.800	3.571	3.457
Na^+	3.810	3.712	3.424	3.240
Ca^{2+}	3.754	3.680	3.462	3.323
Mg^{2+}	2.922	2.840	2.602	2.460
Zr^{4+}	2.135	2.063	–	–
Hf^{4+}	2.409	2.340	–	–
Mn^{2+}	2.166	2.098	1.902	1.807
Ti^{4+}	1.678	–	–	–
V^{3+}	1.596	1.576	–	–
Cr^{3+}	1.567	1.489	1.261	1.113
Sn^{2+}	1.490	1.428	1.270	1.259
Fe^{3+}	1.084	1.023	–	–
Fe^{2+}	1.451	1.388	1.207	1.118

表6 部分熔融金属氟化物理论分解电压[54]

Table 6 Theoretical decomposition voltage of partially molten metal fluorides[54]

金属离子	温度/℃			
	400	500	600	800
K^+	5.123	5.017	4.913	4.674
Li^+	5.669	5.564	5.461	5.256
Na^+	5.221	5.119	5.017	4.818
Hf^{4+}	4.202	4.134	4.067	3.939
Mn^{3+}	2.941	2.875	2.810	2.682
Cr^{3+}	3.333	3.267	3.202	3.076
Fe^{3+}	2.899	2.832	2.767	2.640

起还原析出；2）电极电位比铪正的金属以离子形式保留在电解质中，实现与铪的分离；3）电极电位比铪负的金属易比铪先析出，可采用小电流预电解去除该类金属，再电解制备金属铪。

值得注意的是，利用选择性沉积实现金属富集与分离需满足以下前提：不同金属离子的标准电极电位具有足够大的差异，对于电位差较小的金属离子，需要优化电解工艺以扩大其电位差。

3 熔盐电解制备金属铪难点

熔盐电解作为一种新型的金属铪制备工艺，具有操作简单、成本低、产物含杂率低和环境友好等优势，具有十分广阔的发展前景，但同时也面临着如下一些亟待解决的难题：

1）含氯化物电解质体系存在的阳极析出氯气的处理问题，尤其是高温状态下，高温氯腐蚀性增强[55]，对电解设备以及氯处理系统都带来了一定的挑战，因此，需要选择熔点低的电解质体系降低电解温度。

2）含氟化物电解质体系存在的氟离子富集，从而导致阳极效应和电解中断的问题。

3）熔盐电解工艺的连续性有限，阴极金属产物需要在电解周期结束时取出阴极收集而得，导致成本的增加和效率的降低[56]。

4）阴极产物粒度小、结构疏松甚至脱落导致产物夹盐率高、品质低，电解温度高、电流效率低导致的生产成本高等问题。

4 总结与展望

针对以上问题，为了进一步推广熔盐电解制备金属铪工艺的应用，可从以下方向展开研究：

1）新型熔盐体系：探索具有低熔点、高电导率、化学稳定性好且成本低的电解质体系，开发更稳定的铪基盐作铪源，降低电解温度，如三元电解质体系NaCl-KC1-CsCl，以及M_xHfCl_6/M_xHfF_6型铪基盐，减少设备腐蚀与熔盐挥发。

2）添加剂的探索：研究添加剂作用机制，筛选促进铪离子迁移、抑制副反应、提高熔盐稳定性的添加剂。

3）优化工艺参数：深入研究温度、电流密度、电流类型、电解时间等参数对电流效率、产品纯度及能耗的综合影响。

4）新型电极材料：探索优异稳定性、抗腐蚀性与催化性能的新型电极材料，通过优化微观结构与表面特性，如电镀目标金属等，降低过电位，加快电极反应速率。

5）资源循环利用：探索电解质原料高效回收与再利用途径，开发新型连续电解工艺设备，提高资源利用率，降低生产成本，推动产业绿色可持续发展。

参考文献

[1] 熊炳昆. 稀有金属王国中的姊妹花——锆和铪[J]. 稀有金属快报, 2005(1): 41-42.
XIONG B K. The sister flowers in the kingdom of rare metals–zirconium and hafnium[J]. Rare Metals Letters, 2005(1): 41-42.

[2] 邱定蕃, 王成彦. 稀贵金属冶金新进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019: 133-146.
QIU D F, WANG C Y. New progress in rare and precious metals metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019: 133-146.

[3] 卢俊杰, 春兰, 孔凡全, 等. 锆—铪材料的军事应用前景分析[J]. 地质论评, 2025, 71(3): 763-768.
LU J J, CHUN L, KONG F Q, et al. Analysis of military application prospects of zirconium hafnium materials[J]. Geological Review, 2025, 71(3): 763-768.

[4] 贾雷, 严红燕, 李慧, 等. 熔盐电解精炼制备高纯铪工艺研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020(1): 33-38.
JIA L, YAN H Y, LI H, et al. Research progress on the process of preparing high-purity hafnium by molten salt electrolytic refining[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1): 33-38.

[5] DZIDZIGURI E L, SALANGINA E A, SIDOROVA E N. Hafnium powder production processes[J]. Russian Metallurgy (Metally), 2010(9): 768-771.

[6] 许箭琪, 郭春丽, 王登红. 锆与铪: 最为稀缺的关键金属[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2025, 44(3): 690-694.
XU J Q, GUO C L, WANG D H. Zirconium and hafnium: the most critical and scarce metals[J]. Bulletin of Mineralogy,

Petrology and Geochemistry, 2025, 44(3): 690-694.

[7] 罗新文，罗方承．锆铪材料的性质、应用、生产技术与发展前景[J]. 江西冶金, 2009, 29(4): 39-41, 48.
LUO X W, LUO F C. Properties, applications, production technologies, and development prospects of zirconium and hafnium materials[J]. Jiangxi Metallurgy, 2009, 29(4): 39-41, 48.

[8] 梁晓楠，严红燕，贾雷．制备金属铪的新进展[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 1-7.
LIANG X N, YAN H Y, JIA L. New progress in the preparation of hafnium metal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 1-7.

[9] 贺奉先，赵武壮．锆铪产业发展现状[J]. 中国有色金属, 2025(5): 42-44.
HE F X, ZHAO W Z. The development status of the zirconium and hafnium industry[J]. China Nonferrous Metals, 2025(5): 42-44.

[10] USGS. Mineral commodity summaries 2024[R]. US: National Minerals Information Center, 2024.

[11] 罗方承，陈忠锡，孙小龙，等．MIBK双溶剂萃取法制备原子能级氧化锆和氧化铪的工艺设计[J]. 稀有金属快报, 2007(1): 89-92.
LUO F C, CHEN Z X, SUN X L, et al. Process design for preparing atomic level zirconia and hafnium oxide by MIBK dual solvent extraction method[J]. Rare Metals Letters, 2007(1): 89-92.

[12] KIRIHARA T, NAKAGAWA I, SEKI Y, et al. Process for separation of hafnium tetrachloride from zirconium tetrachloride: US05009751A[P]. 1991-04-23.

[13] DZIDZIGURI E L, SIDOROVA E N, SALANGINA E A. Development of a process for producing nanostructured hafnium powder[J]. Metallurgist, 2010, 54(7/8): 455-458.

[14] 柳旭, 王力军, 陈松, 等. 金属铪的制备方法研究进展[J]. 稀有金属, 2013, 37(2): 312-319.
LIU X, WANG L J, CHEN S, et al. Research progress on the preparation methods of metal hafnium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(2): 312-319.

[15] 谢珊珊, 李慧, 梁精龙, 等. 金属铪的制备工艺[J]. 热加工工艺, 2017, 46(6): 36-38.
XIE S S, LI H, LIANG J L, et al. The preparation process of hafnium metal[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(6): 36-38.

[16] 张禛，郑鑫，张小联．钙热还原氧化铪制备铪粉的研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(3): 58-63.
ZHANG Z, ZHENG X, ZHANG X L. Study on preparation of hafnium powder by calciothermic reduction of hafnium oxide[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2021, 49(3): 58-63.

[17] 柳旭. 金属铪及其熔盐电解制备方法[J]. 有色金属与稀土应用, 2015(1): 3-15.
LIU X. Metal hafnium and its molten salt electrolysis preparation method[J]. Nonferrous Metals & Rare Earths Applications, 2015(1): 3-15.

[18] 吴延科, 李庆彬, 徐志高, 等. 金属锆的制备方法[J]. 稀有金属, 2009, 33(4): 462-466.
WU Y K, LI Q B, XU Z G, et al. Preparation method of zirconium metal[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(4): 462-466.

[19] 王昌明, 王晨晨, 谢泉文. 影响熔盐电解制备稀土金属效率的因素及控制措施[J]. 冶金与材料, 2024, 44(9): 72-74.
WANG C M, WANG C C, XIE Q W. Factors affecting the efficiency of rare earth metal preparation by molten salt electrolysis and control measures[J]. Metallurgy and Materials, 2024, 44(9): 72-74.

[20] 郑朝贵, 刘红平, 乔芝郁, 等. $PrCl_3$-$CaCl_2$-$MgCl_2$三元体系相图的研究[J]. 金属学报, 1990(1): 148-150.
ZHENG C G, LIU H P, QIAO Z Y, et al. Study on the phase diagram of $PrCl_3$-$CaCl_2$-$MgCl_2$ ternary system[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1990(1): 148-150.

[21] 李瑞青, 乔芝郁, 段淑贞, 等. 常用二元熔盐氯化物相图及其热力学性质的最优化[J]. 北京钢铁学院学报, 1987(3): 114-122.
LI R Q, QIAO Z Y, DUAN S Z, et al. Optimization of common binary molten salt chloride phase diagrams and their thermodynamic properties[J]. Journal of Beijing Iron and Steel Institute, 1987(3): 114-122.

[22] 李瑞青，乔芝郁，周国治．NaCl-$CaCl_2$-$BaCl_2$和 NaCl-KCl-$BaCl_2$三元熔盐相图的计算[J]. 化工冶金, 1988(2): 10-16.
LI R Q, QIAO Z Y, ZHOU G Z. Calculation of the ternary molten salt phase diagrams of NaCl-$CaCl_2$-$BaCl_2$ and NaCl-KCl-$BaCl_2$[J]. Chemical Metallurgy, 1988(2): 10-16.

[23] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 89-96.
XIE G. Theory and application of molten salts[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 89-96.

[24] 闫继登. NaCl-KCl-$CaCl_2$ 熔盐制备、净化及其对高镍合金的腐蚀行为研究[D]. 青海: 青海大学, 2024.
YAN J D. Study on the preparation, purification of NaCl-KCl-$CaCl_2$ molten salt and its corrosion behavior on high-nickel alloys[D]. Qinghai: Qinghai University, 2024.

[25] 魏小兰，谢佩，张雪钏，等．氯化物熔盐材料的制备及其热物理性质研究[J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2423-2431.
WEI X L, XIE P, ZHANG X C, et al. Research on preparation and thermodynamic properties of chloride molten salt materials[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2423-2431.

[26] 刘波．三元氯化物熔盐腐蚀性研究及新型传蓄热熔盐体系的构建[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.

LIU B. Study on the corrosion of ternary chloride molten salts and the construction of a new heat transfer and storage molten salt system[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.

[27] U. S. Department of Energy. Concentrating solar power program review 2013[J]. Phoenix, Arizona: U. S. Department of Energy, 2013: 85-86.

[28] 邹文真. NaCl-KCl-CsCl-Cs_2ZrCl_6熔盐体系电解精炼锆的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2023.
ZOU W Z. Study on electrorefining of zirconium in NaCl-KCl-CsCl-Cs_2ZrCl_6 molten salt system[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2023.

[29] 天津化工研究院. 无机盐工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1979: 79-90.
Tianjin Research Institute of Chemical Industry. Handbook of inorganic salt industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1979: 79-90.

[30] ADAMS A, POPPLETON H O. Purification of hafnium tetrachloride by alkali-chloride fusion[M]. [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1961.

[31] SPINK D R, VIJAYAN C P. Hafnium electrowinning studies[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1974, 121(7): 879-881.

[32] 柳旭. 氯盐体系中电解精炼铪的工艺研究[J]. 有色金属与稀土应用, 2015(3): 1-21.
LIU X. Research on the process of electrolytic refining of hafnium in chloride salt system[J]. Nonferrous Metals & Rare Earths Applications, 2015(3): 1-21.

[33] 柳旭, 李国勋, 宋波, 等. KCl-NaCl-K_2HfCl_6体系中熔盐电解精炼铪的研究[J]. 矿冶, 2014, 23(4): 56-59, 64.
LIU X, LI G X, SONG B, et al. Refining of hafnium by molten salt electrolysis in KCl-NaCl-K_2HfCl_6 system[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(4): 56-59, 64.

[34] 吴延科, 杨秀玉, 孙悦, 等. 一种金属铪及熔盐电解制备金属铪的方法: CN119433626B[P]. 2025-06-03.
WU Y K, YANG X Y, SUN Y, et al. A metal hafnium and a method for preparing metal hafnium by molten salt electrolysis: CN119433626B[P]. 2025-06-03.

[35] 吴延科, 马朝辉, 闫国庆, 等. 一种低熔点氯化物复合电解质、制备方法及其应用: CN114703511B[P]. 2024-12-06.
WU Y K, MA C H, YAN G Q, et al. A low-melting-point chloride composite electrolyte, its preparation method, and applications: CN114703511B[P]. 2024-12-06.

[36] 刘柏禄. 稀土金属熔盐电解技术进展[J]. 世界有色金属, 2009(12): 75-76.
LIU B L. Progress in rare earth metal molten salt electrolysis technology[J]. World Nonferrous Metals, 2009(12): 75-76.

[37] WEI R R, HUANG Z, WEI T R, et al. Review—preparation of hafnium metal by electrolysis[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(2). DOI: 10.1149/1945-7111/ad20c6.

[38] 李英春, 李祺. 氟化合物制备及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 242-255.
LI Y C, LI Q. Preparation and application of fluorine compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 242-255.

[39] 王心悦, 杨海丽, 冯策, 等. NaCl-KCl-NaF熔盐体系初晶温度与成分配比关系的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(5): 62-65.
WANG X Y, YANG H L, FENG C, et al. Research on the relationship between the primary crystallization temperature and composition ratio of the NaCl-KCl-NaF molten salt system[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(5): 62-65.

[40] 叶章根, 陈松, 李文良, 等. 熔盐电解精炼铪的研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(5): 791-798.
YE Z G, CHEN S, LI W L, et al. Research on molten salt electrorefining of hafnium[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2012, 36(5): 791-798.

[41] SEHRA J C, VIJAY P L, GUPTA C K. Studies and preparation of hafnium metal[J]. High Temperature Materials & Processes, 1995, 14(2): 115-120.

[42] SHARMA I G, GUPTA C K. Studies on electrorefining of calciothermic hafnium[J]. Journal of Nuclear Materials, 1978, 74(1): 19-26.

[43] 陈泰亨. 熔盐电解精炼铪[J]. 上海金属有色分册, 1990(3): 11-14.
CHEN T H. Molten salt electrolytic refining of hafnium[J]. Shanghai Metals (Nonferrous Fascicule), 1990(3): 11-14.

[44] WU Y K, YAN G Q, CHEN S, et al. Electrochemistry of Hf(Ⅳ) in NaCl-KCl-NaF-K_2HfF_6 molten salts[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2020, 27(12): 1644-1649.

[45] 李晴, 管秀荣, 汪洋. NaF对NaCl-KCl-$CaCl_2$盐吸水性及共晶行为的影响研究[J]. 当代化工研究, 2024(16): 24-26.
LI Q, GUAN X R, WANG Y. Effect of NaF on water absorption and eutectic behavior of NaCl-KCl-$CaCl_2$ salt[J]. Modern Chemical Research, 2024(16): 24-26.

[46] 何杰, 张明杰. 添加剂MgF_2、CaF_2对阴极表面电解质微观结构的影响[J]. 轻金属, 1995(1): 37-40.
HE J, ZHANG M J. Effects of additives MgF_2 and CaF_2 on the microstructure of the electrolyte on the cathode surface[J]. Light Metal, 1995(1): 37-40.

[47] 王东, 孟凡成, 初景龙. 添加剂对富钛料在亚熔盐反应过程中防止结块的影响[C]//2012钛资源综合利用新技术交流会论文集, 2012.
WANG D, MENG F C, CHU J L. The influence of additives on preventing caking of titanium-rich materials during the sub-

molten salt reaction process[C]//Proceedings of the 2012 New Technology Exchange Meeting on Comprehensive Utilization of Titanium Resources, 2012.

[48] 居殿春, 卿阳, 严定鎏, 等. 氯化物熔盐中钙镁离子固化工艺的热力学分析[J]. 钢铁钒钛, 2011, 32(3): 5.
JU D C, QING Y, YAN D L, et al. Thermodynamic analysis of Ca^{2+} and Mg^{2+} curing process in molten chlorides[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2011, 32(3): 5.

[49] 邹洁. 稀土金属熔盐电解技术现状探讨[J]. 化工管理, 2024(29): 88-90, 95.
ZOU J. Discussion on the current situation of rare earth metal molten salt electrolysis technology[J]. Chemical Enterprise Management, 2024(29): 88-90, 95.

[50] 任艺雯, 毛佩竹, 吕学明, 等. 钛、钒熔盐电解提取及纯化研究进展[J]. 钢铁钒钛, 2025, 46(2): 1-9.
REN Y W, MAO P Z, LYU X M, et al. Research progress on electrolytic extraction and purification of titanium and vanadium molten salts[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2025, 46(2): 1-9.

[51] 叶章根. 熔盐电解精炼铪的电化学机理及工艺研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2012.
YE Z G. Electrochemical mechanism and process study of molten salt electrolytic refining of hafnium[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2012.

[52] 郭鹤桐, 覃奇贤. 电化学教程[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 177-182.
GUO H T, QIN Q X. Electrochemistry tutorial[M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000: 177-182.

[53] 梁颜祯, 邱廷省, 邓建红, 等. 稀土熔盐渣中有价金属综合回收技术研究现状及进展[J]. 稀土, 2023, 44(2): 13-23.
LIANG Y Z, QIU T S, DENG J H, et al. Research status and progress of comprehensive recovery technology for valuable metals in rare earth molten salt slag[J]. Chinese Rare Earths, 2023, 44(2): 13-23.

[54] 张明杰. 熔盐电化学原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 50-68.
ZHANG M J. Principles and applications of molten salt electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 50-68.

[55] AKOLKAR R, HOLCOMBE B P, SINCLAIR N, et al. Dimensionally stable anode for electrolytic chlorine evolution in molten salts: 12378684[P]. 2025-08-05.

[56] HOLCOMBE B, SINCLAIR N, BAKER A, et al. Electrolysis in chloride molten salts for sustainable critical metals production and recovery[J]. IOP Publishing Ltd., 2024, 33(1): 33-49.