(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 1 月 16 日 (16.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/011155 A1

(51) 国际专利分类号:
C25B 1/02 (2006.01) *C25C 5/04* (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01) *C25C 7/00* (2006.01)
C25C 3/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/095228

(22) 国际申请日: 2019 年 7 月 9 日 (09.07.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201810748672.9 2018年7月10日 (10.07.2018) CN

(71) 申请人: 东 北 大 学 (**NORTHEASTERN UNIVERSITY**) [CN/CN]; 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。

(72) 发明人: 卡 马 里 • 阿 里 - 雷 扎 (**KAMALI, Ali Reza**); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷11号, Liaoning 110819 (CN)。

(74) 代理人: 沈 阳 东 大 知 识 产 权 代 理 有 限 公 司 (**SHENYANG DONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,LTD**); 中国辽宁省沈阳市和平区文化路三巷 11 号, Liaoning 110819 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL METHOD FOR HIGH TEMPERATURE MOLTEN SALT ELECTROLYSIS IN HUMID ATMOSPHERE

(54) 发明名称: 潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学方法

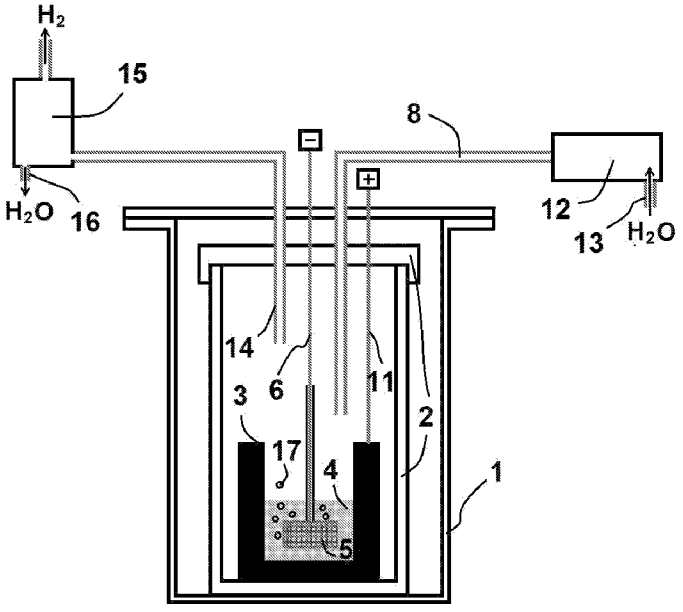


图 2

(57) **Abstract:** Disclosed is an electrochemical method for high temperature molten salt electrolysis in a humid atmosphere, which relates to the technical field of electrochemical metallurgy. The method involves preparing hydrogen gas, metals/alloys, compound metal oxides and metal hydrides in a humid high temperature molten salt environment. Hydrogen gas is generated by electrolysing water in a molten salt electrolyte at above 100°C, and with a working cathode being a solid-state oxide plate and a voltage applied to an electrolysing cell being far lower than that in a direct electro-deoxidation process, the hydrogen gas generated reduces cathode solid-state

WO 2020/011155 A1

[见续页]

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明：

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

oxides to produce the metals. The hydrogen ions in the molten salt can be prepared by a hydrolysis reaction of the molten salt in a water steam atmosphere. Corresponding metals or alloys or compound metal oxides can be prepared by reducing iron oxide, molybdenum oxide, tantalum oxide, nickel oxide, copper oxide, titanium oxide or corresponding compound oxides and the like. Corresponding metal hydrides can be prepared by hydrogenating cathode solid-state metals with the hydrogen gas generated from molten salt electrolysis. The present method is a novel environmentally-friendly metallurgy process with short workflow and low energy consumption.

(57) 摘要：潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学方法，属于电化学冶金技术领域；该方法在潮湿的高温熔盐环境下，制备氢气，金属/合金，复合金属氧化物和金属氢化物；在高于100℃的熔盐电解质中电解水生成氢气，工作阴极为固态氧化物片，施加于电解槽的电压远低于直接电脱氧工艺的情况下，生成的氢气原位还原阴极固态氧化物制得金属；熔盐中的氢离子可由水蒸气气氛下熔盐的水解反应制得；通过还原氧化铁、氧化钼、氧化钽、氧化镍、氧化铜、氧化钛或相应的混合氧化物等，制备相应的金属或者合金或复合金属氧化物；通过熔盐电解生成的氢气氢化阴极固态金属，制备相应的金属氢化物；该方法是一种流程短、耗能低的绿色冶金新工艺。

潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学冶金技术领域，具体涉及一种潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学方法。

背景技术

[0002] 高温电解过程需要更少的电能和更高的热能。因为热能经济成本低，电解过程更趋向于在高温下操作。从热力学角度出发，电解过程所需的能量可由式（1）表述：

[0003] $\Delta H = \Delta F + T\Delta S$ (1)

[0004] 式（1）中ΔH是反应所需的焓变，ΔS是反应体系的熵变。TΔS和ΔF分别是维持电解反应温度所需的热能和电解反应消耗的电能。如式（1）所示，

[0005] 不同温度下电解水制备氢气，在25℃、100℃和700℃下电解水反应的理论分解电压如下所示：

[0006] $2H_2O\ (l) = 2H_2\ (g) + O_2\ (g)$ (2)

[0007] 25°C， $E° = -1.23$ V

[0008] 100°C， $E° = -1.17$ V

[0009] 700°C， $E° = -0.77$ V

[0010] 如上所示，随着温度的升高，电解水所需的分解电压逐渐降低。因此，对于电解水过程，在高温下进行将消耗更少的电能和更多的热能，而热能的经济成本相较电能更具优势。

[0011] 此外，清洁的太阳能和核能，也可被用于高温电解过程的热能需求，从而进一步提高工艺的效能和经济性。然而，电解水的温度因为水的沸点（100℃）而限制在较低的温度下。

[0012] 目前工业上一般通过碳热还原或者金属热还原的方法，从相应的矿物（主要是氧化物矿）中提取制备金属。这类高温冶金过程最大的缺点是产生大量的温室气体CO_2，同时面临着还原剂资源短缺的挑战。科技工作者专注于开发短流程无

碳排放的绿色冶金新工艺。以氢气代替现行的碳或者金属还原剂，其优势主要体现在：a）氢是宇宙中丰度最高的元素；b）氢气与氧化物反应的副产物是水，而非碳氧化物，无环境副作用；c）因氢的能量密度更高，相较于碳和金属还原剂，理论所需的氢还原剂更少。此外，作为氢还原剂的一种，等离子态的氢是一种还原能力非常强的还原剂，在低于金属熔点的温度下，几乎可以将所有的金属还原出来。

发明概述

技术问题

问题的解决方案

技术解决方案

[0013] 针对现有技术的不足，本发明提供一种潮湿气氛的高温熔盐环境下的电化学方法：a）该方法在潮湿气氛的高温熔盐中电解制备氢气；b）通过电解生成的氢原位还原氧化铁、氧化钼、氧化钽、氧化镍、氧化铜、氧化钛或相应的混合氧化物等，制备相应的金属或者合金；c）通过电解生成的氢原位还原氧化铁、氧化钼、氧化钽、氧化镍、氧化铜、氧化钛或相应的混合氧化物等，制备相应的复合金属氧化物；d）通过熔盐电解生成的氢气氢化阴极固态金属，制备相应的金属氢化物；该方法是一种流程短、耗能低的绿色冶金新工艺。

[0014] 本发明的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，具体为：在潮湿的熔盐电解环境下，通过熔盐电解制备氢气；其中，熔盐的温度150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[0015] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[0016] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐电解质为LiCl。

[0017] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[0018] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[0019] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[0020] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，阴极为铁棒，钨网，镍网或$LiTiO_2$陶瓷材料。

[0021] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[0022] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[0023] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[0024] 上述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法中，提供了一种高温熔盐电解质中电解水制备氢气的新方法。高温下熔盐电解质发生水解反应而溶解形成氢离子，氢离子在阴极极化电位下发生放电反应生成氢原子和氢分子。例如，LiCl可以在高于其熔点605℃的温度下，发生水解反应而生成氢离子，如在700℃的LiCl熔盐中，理论上需要施加超过0.77V的电压于工作阴极和阳极之间，才能电解生成氢气。

[0025] 高温熔盐中电解制备氢气，也可以通过溶解HCl气体的方法，溶解的HCl离解为氢离子和氯离子。在阴极极化电位下，氢离子放电生成氢气。反应如式（3）所示：

[0026] $2HCl = H_2(g) + Cl_2(g)$ (3)

[0027] ΔG°=201 kJ E°= -1.04 V 25℃

[0028] ΔG°=191 kJ E°= -0.99 V 700℃

[0029] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，具体为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐中电解生成的氢气原位还原阴极固态金属氧化物，电解过程中，金属氧化物作为工作阴极，制备相应的金属/合金；其中，熔盐的温度为150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱

金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[0030] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，金属氧化物为工作阴极。

[0031] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，金属氧化物置于熔盐电解质内，熔盐电解质溶解有氢离子且温度150~1000℃。

[0032] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[0033] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐电解质为LiCl。电解产物为$Li_2Fe_3O_5$。电解产物$Li_2Fe_3O_5$
为均一的八面体颗粒，尺寸为0.2~10μm。

[0034] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，金属氧化物（相应的理论分解电压均≤1.2V）为：MoO_3、WO_3、PbO、CuO、ZnO、SnO_2、V_2O_3、Cr_2O_3、CoO、NiO或Mn_2O_3中的一种或几种混合物。对应的熔盐电解的电压≤2V。

[0035] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，金属氧化物（相应的理论分解电压均≤2V）为：TiO_2，ZrO_2, UO_2, SiO_2或Nb_2O_5中的一种或几种的混合物。对应的熔盐电解的电压≤3V。

[0036] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，在1V电压下，金属氧化物为Fe_2O_3，电解产物为金属铁。

[0037] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[0038] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[0039] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[0040] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐的温度大于等

于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[0041] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[0042] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[0043] 上述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法中，通过还原金属氧化物制备金属，提供了一种利用高温熔盐中电解生成的氢气原位还原阴极固态金属氧化物，制备相应的金属或合金的方法。以氢气为还原剂，从热力学和动力学角度来讲，均具有较强的可行性。例如，以氢气还原氧化铁Fe_2O_3为例，还原反应达到平衡的温度为510℃:

[0044] $Fe_2O_3 + 3H_2(g) = 2Fe + 3H_2O(g)$ (4)

[0045] $\Delta G^\circ = 55.3\ kJ$ 25℃

[0046] $\Delta G^\circ \approx 0\ kJ$ 510℃

[0047] $\Delta G^\circ = -16.7\ kJ$ 700℃

[0048] 因此，在潮湿的水蒸气气氛的高温熔盐中电解水，在阴极生成氢气，例如在700℃温度下需要施加超过0.77V的理论分解电压，阴极生成的氢气原位还原固态金属氧化物，而不需要提供任何额外的能量，因为该还原反应在700℃下的吉布斯自由能变为-17kJ/mol。此外，氢还原反应是放热反应，还原过程中释放的能量可用于补充高温过程中损失的能量，维持电解槽的反应温度。

[0049] 在700℃下，理论计算结果表明大量的金属氧化物均可以被还原为对应的金属，反应方程式如下所示:

[]

[表1]

$MoO_3 + 3H_2(g) = Mo + 3H_2O(g)$	ΔG° = -83 kJ	E°=-0.017 V	(5)
$WO_3 + 3H_2(g) = W + 3H_2O(g)$	ΔG° = 9.68 kJ	E°=-0.017 V	(6)
$PbO + H_2(g) = Pb + H_2O(g)$	ΔG° = -72.35 kJ	E°=-0.37 V	(7)
$CuO + H_2(g) = Cu + H_2O(g)$	ΔG° = -125.7 kJ	E°=-0.65 V	(8)
$ZnO + H_2(g) = Zn + H_2O(g)$	ΔG° = 56.36 kJ	E°=-0.29 V	(9)
$SnO_2 + 2H_2(g) = Sn + 2H_2O(g)$	ΔG° =-9.12 kJ	E°=-0.02 V	(10)
$V_2O_3 + 3H_2(g) = 2V + 3H_2O(g)$	ΔG° =-381.3 kJ	E°=-0.66 V	(11)
$Cr_2O_3 + 3H_2(g) = 2Cr + 3H_2O(g)$	ΔG° =-295.46 kJ	E°=-0.51 V	(12)
$CoO + H_2(g) = Co + H_2O(g)$	ΔG° = -28.816 kJ	E°=-0.15 V	(13)
$NiO + H_2(g) = Ni + H_2O(g)$	ΔG° = -43.3 kJ	E°=-0.224 V	(14)
$Mn_2O_3+3H_2(g)= 2Mn + 3H_2O(g)$	ΔG° = 125 kJ	E°=-0.22 V	(15)

[0050] 在潮湿的气氛下，高温熔盐发生水解反应生成氢离子。例如，在含有0.1 ~100 Vol.%水蒸气气氛下的LiCl，CaCl，$MgCl_2$和NaCl熔盐中，可以水解形成HCl，生成的HCl气体可以溶解在高温熔盐中，解离为氢离子和氯离子。例如LiCl的水解反应如下所示：

[0051] $2LiCl+H_2O \rightarrow Li_2O + 2HCl \rightarrow 2Li^+ + O^{2-} + 2H^+ +2Cl^-$ (16)

[0052] 此外，高温氟化物熔盐，例如LiF，CaF_2，MgF_2和NaF，在含有0.1 ~100 Vol.%水蒸气的气氛下，发生水解反应生成氟化氢，随后生成的氟化氢气体溶解进入氟化物熔盐中解离生成氢离子。

[0053] 高温熔盐中电化学氢还原金属氧化物制备金属/合金的作用机制为：

[0054] 固态氧化物直接电化学还原金属的方法，也就是FFC-剑桥工艺，被广泛应用于提取难熔金属、稀有金属和半导体金属等。FFC-剑桥法的技术核心是在氯化物或氟化物基熔盐电解质中，以固态氧化物（或硫化物）粉末经压制成型并经过烧结制得阴极，以石墨（或惰性材料）为阳极，在低于金属的熔点温度及熔盐电解质分解电压下恒压电解，阴极化合物中的氧（或硫）逐渐离子化形成氧离

子（或硫离子）并溶解入熔盐中，在外加电场的作用下扩散迁移到阳极放电并生成气体；而阴极金属氧化物（或金属硫化物）由于失氧（或失硫）被还原成金属或者合金。FFC剑桥法为固相电解过程，是在固态形式下直接从金属氧化物（或金属硫化物）提取金属的工艺路线。固态氧化物电化学还原过程可以表述为：

[0055] $MO_2 = M + O_2$ (17)

[0056] FFC剑桥工艺所选用的电解质应该满足如下条件：(i)熔盐电解质的分解电压应该大于阴极氧化物的分解电压，也即熔盐电解质的电化学窗口应该足够宽；(ii)具有足够的溶解氧离子的能力。通常地，900℃的$CaCl_2$熔盐的理论分解电压约为3.2V，且在此温度下CaO的溶解度约为20 mol.%，而被广泛应用于FFC-剑桥工艺的研究中。例如，$CaCl_2$熔盐介质中TiO_2电脱氧过程中发生的反应可以描述为：

[0057] $TiO_2 = Ti + O_2(g)$ (18)

[0058] ΔG° = 767 kJ E°=-1.99 V 700 °C

[0059] ΔG° = 732 kJ E°=-1.90 V 900 °C

[0060] 尽管在900℃时理论分解TiO_2所需的电压为1.9V，而实际电解过程中所施加的电压为3.1V左右且电解时间超过10h，才能实现完全脱氧。

[0061] 相较于FFC剑桥法，本发明所述的方法可以显著降低电解电压和操作温度，由此可以显著地降低能耗指标。本发明的方法不是“电脱氧”过程，而是“电化学氢还原”过程。与直接电脱氧TiO_2（反应式（18））相比，本发明所述的电化学氢还原TiO_2的反应式为：

[0062] $TiO_2+2H_2(g) = Ti+2H_2O(g)$ ΔG° = 379 kJ E°=-0.98V 700 °C (19)

[0063] 由此可见，在700℃时反应（19）所需的理论分解电压比反应（18）低1V。

[0064] 进一步，计算其他金属氧化物在700℃时所需的理论还原电位，举例如下所示：

[]

[表2]

$UO_2 + 2H_2(g) = U + 2H_2O(g)$	$\Delta G° = 528$ kJ	E°=-1.37V	(20)
$ZrO_2 + 2H_2(g) = Zr + 2H_2O(g)$	$\Delta G° = 526$ kJ	$E°$=-1.36V	(21)
$Nb_2O_5 + 5H_2(g) = 2Nb + 5H_2O(g)$	$\Delta G° = 503$ kJ	$E°$=-1.04V	(22)
$SiO_2 + 2H_2(g) = Si + 2H_2O(g)$	$\Delta G° = 346.59$kJ	$E°$=-0.9V	(23)

[0065] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，具体为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐电解生成的氢气原位还原阴极固态金属氧化物，电解过程中，金属氧化物作为工作阴极，制备相应的复合金属氧化物；其中，熔盐的温度为150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[0066] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，金属氧化物为工作阴极，并施加一定的阴极极化电位。

[0067] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，金属氧化物置于熔盐电解质内，熔盐电解质溶解有氢离子且温度150~1000℃。

[0068] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氧化物的方法中，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[0069] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐电解质为LiCl。

[0070] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[0071] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，金属氧化物为：MoO_3、WO_3、PbO、CuO、ZnO、SnO_2、V_2O_3、Cr_2O_3、CoO、NiO、Mn_2O_3、TiO_2，ZrO_2, UO_2, SiO_2或Nb_2O_5中的一种或几种的混合物。

[0072] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[0073] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[0074] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[0075] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[0076] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[0077] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，具体为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐电解生成的氢气氢化阴极固态金属，电解过程中，金属作为工作阴极，制备相应的金属氢化物；其中，熔盐的温度为150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[0078] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，金属为工作阴极，并施加一定的阴极极化电位。

[0079] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，金属置于熔盐电解质内，熔盐电解质溶解有氢离子且温度150~1000℃。

[0080] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[0081] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐电解质为LiCl。

[0082] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[0083] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[0084] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，水蒸气被带入熔盐

电解反应器内的温度≥100℃。

[0085] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[0086] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[0087] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法中，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[0088] 所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学方法，包括潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物、潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物，其产物含有金属化合物TiAl、Ti_3Al、NiAl、$TiAl_3$、$NiAl_3$、NbAl、Nb_3Al、FeAl、Fe_3Al和CoAl中的一种或多种。

[0089] 本发明的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，制备氢气的熔盐反应器和水蒸气供给装置；水蒸气供给装置包括水蒸气导入装置和气体导出装置；水蒸气导入部分与制备氢气的熔盐反应器相连通，气体导出部分与制备氢气的熔盐反应器相连通。

[0090] 所述的制备氢气的熔盐反应器为密闭装置。

[0091] 所述的制备氢气的熔盐反应器，包括不锈钢或Inconel合金制成的坩埚。

[0092] 制备氢气的熔盐反应器设置有石英保护套管和石英盖，用于防止高温熔盐对不锈钢坩埚的腐蚀。

[0093] 所述的制备氢气的熔盐反应器的工作阴极为钼、钨或陶瓷材料。

[0094] 所述的工作阴极钼或工作阴极钨的形状为网状。

[0095] 所述的陶瓷材料为$LiTiO_2$。

[0096] 水蒸气供给装置有2种形式：

[0097] 第一种所述的水蒸气供给装置，水蒸气导入装置包括惰性气体提供装置、承装水的容器和导气管，惰性气体提供装置通过导气管与承装水的容器相连通，承装水的容器通过导气管与制备氢气的熔盐反应器相连通；气体导出装置为出气管，出气管与制备氢气的熔盐反应器相连通。

[0098] 所述的承装水的容器为密闭容器。

[0099] 上述的第一种水蒸气供给装置，通过惰性气体把水蒸气带入制备氢气的熔盐反应器中。

[0100] 第二种所述的水蒸气供给装置，水蒸气导入装置为蒸气发生装置，气体导出装置为冷水机，冷水机设置有水蒸气液化导管与出气口。

发明的有益效果

对附图的简要说明

附图说明

[0101] 附图说明

[0102] 图1 本发明实施例1~3使用的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置；

[0103] 图2 本发明实施例4~6使用的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置；

[0104] 图3 本发明实施例1~3制备的产物的XRD图谱；

[0105] 图4 本发明实施例1制备的备复合金属氧化物的扫描电镜图；

[0106] 图5 本发明实施例3制备的备复合金属氧化物的扫描电镜图和EDX能谱图；

[0107] 图6 本发明实施例8所制备的初始原料和产物的XRD图。

[0108] 图7 本发明实施例10中生产的产物的XRD检测。

[0109] 图中：1：制备氢气的熔盐反应器，2：石英保护套管，3：石墨坩埚，4：熔盐电解质，5：工作阴极，6：阴极导杆，7：惰性气体瓶，8：导气管，9：容器，10：水，11：阳极导杆，12：蒸气发生装置，13：进气口，14：分离器导管，15：冷水机，16：出水口，17：氢气，18，石英盖。

发明实施例

本发明的实施方式

[0110] 采用的表征检测手段：X射线衍射仪（XRD，MPDDY2094，铜靶，波长1.5405 Å，荷兰帕纳科）；扫描电镜（SEM，Ultra Plus，德国蔡司），配备能量色散谱仪（EDS，日本岛津公司）；红外碳硫分析仪（CS230，美国LECO公司）。电解实验采用恒压稳流电源（IT6502D，艾德克斯）并记录电解过程中的电流-时间关系。以钼丝为准参比电极，用万用表（Keysight 34460A）记录电解过程中

的阳极电位和阴极电位。氢气传感器监测记录电解实验过程中的逸出气体的氢气浓度。

[0111] 实施例1~3的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，用于制备金属/合金/复合金属氧化物/金属氢化物，如图1所示，制备氢气的熔盐反应器1包括：由不锈钢或Inconel合金制成的坩埚，坩埚内置石英保护套管2和石英盖18，用于防止高温熔盐对不锈钢坩埚的腐蚀；石英套管底部内置电解反应的发生容器-石墨坩埚3，石墨坩埚内盛放熔盐电解质4，如LiCl，CaCl，$MgCl_2$和NaCl，或者其混合熔盐；熔盐电解质中插入金属氧化物作为工作阴极片5，工作阴极片5可由金属氧化物粉末为原料，经压制成型并在适宜的温度下烧结后得到结构强度适宜的工作阴极片5，工作阴极片5通过高熔点金属丝缠绕在阴极导杆6一端，阴极导杆6套入氧化铝陶瓷保护管中；电解过程中，通过惰性气体（氩气或者氮气）将水带入反应器内；惰性气体瓶7中的气体通过导气管8流入盛装去离子水的容器9中，之后湿润的气体流入制备氢气的熔盐反应器1，容器9可由玻璃制成，带入反应器内的水蒸气可以溶解在熔盐4中，熔盐水解而最终生成氢离子；11是连接石墨坩埚的金属导杆。电解过程中，阴极导杆6和电源的负极相连；阳极导杆11和电源的正极相连，12为反应器内保护气体的出气管。

[0112] 实施例4~6的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，用于制备金属/合金/复合金属氧化物/金属氢化物，如图2所示，制备氢气的熔盐反应器1包括：由不锈钢或Inconel合金制成的坩埚，制备氢气的熔盐反应器1可以密封；制备氢气的熔盐反应器1内是石英保护套管2和石英盖18，用于防止高温熔盐对不锈钢坩埚的腐蚀；石英套管底部内置电解反应的发生容器-石墨坩埚3。石墨坩埚内盛放熔盐电解质4，如LiCl，CaCl，$MgCl_2$和NaCl，或者其混合熔盐。电解过程开始前，按照既定的程序升温至一定温度，使熔盐完全熔化。石墨坩埚内置工作阴极5，其材质为金属钼或者钨，其形状为网状。工作阴极也可由陶瓷材料制成，例如$LiTiO_2$，陶瓷材料具有一定的导电能力且具有足够的抗热震能力。工作阴极与导杆6相连接。电解过程中，蒸气发生装置12不断将水蒸气通过导管8注入反应器内；带入反应器内的水蒸气可以溶解在熔盐4中，熔盐水解而最终生成氢离子，11是连接石墨坩埚的阳极金属导杆。电解过程中，阴极导杆6和电源的负极相连；阳

极导杆11和电源的正极相连。在阴极极化电位下，溶解在熔盐中的氢离子在阴极放电析出，生成氢气。电解过程生成的氢气/水蒸气的混合气通过导管14逸出反应器，进入冷水机15，在低于25℃的温度下，混合气中的水蒸气液化并通过出水口导管16回流收集，之后循环利用；而氢气逸出进一步通过干燥处理后，收集储存。

[0113]

[0114] 实施例1

[0115] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氧化物的方法，采用图1的电化学装置，经压制成型后的多孔氧化铁片（直径20mm，厚度3mm）为工作阴极，用镍丝缠绕固定在铜导杆（长度800mm，直径6mm，外套刚玉保护管）；高纯石墨坩埚（内径55mm，壁厚15mm，高度140mm）内盛装250g无水LiCl。参比电极钼丝的直径1mm，长度为800mm。

[0116] 将电解槽升温至660℃，升温速率为5℃每分钟，电解温度高于LiCl熔盐的熔点约50℃,

熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.75Vol.%。电解电压为1V，电解时间为1h。电解过程中，通入电解槽的氩气流量为600mL/min，U形石英管内盛装有去离子水，氩气流经U形石英管后，潮湿的氩气流入密封的反应器中。电解实验结束后，冷却至室温后，用去离子水清洗石墨坩埚内的熔盐，并最终将阴极片分离出来。分离的阴极片用去离子水充分洗涤，以除去残余的熔盐并在真空干燥箱中干燥。

[0117] 产物的XRD图谱如图3所示。在1V电压下电解1h后，产物的物相组成为$Li_2Fe_3O_5$。产物的SEM（图4）结果表明，所得产物的微观形貌为均一的八面体结构，颗粒尺寸为1~5 μm。

[0118] 实施例2

[0119] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属的方法，按照实施例1所述的电化学装置和参数条件，不同之处在于电解时间为5h,

熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.8Vol.%。产物的XRD图谱如图3所示，从图3可以看出，产物的物相组成为$Li_2Fe_3O_5$和Fe。在$2\theta = 44.7°$，和82.4°处的衍射峰对应

的是金属铁的物相，结果表明氧化铁可以在低于其理论分解电压的电压下被还原为金属铁。

[0120] 实施例3

[0121] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属的方法，按照实施例1所述的电化学装置，不同之处在于电解电压为1.4V，电解时间为5h, 熔盐保护气氛的水蒸气含量为1.0Vol.%。产物的XRD图谱如图3所示，从图3的XRD分析结果可以看出，电解所得产物为金属铁相。产物的扫描电镜图如图5所示，EDX能谱图如图6所示，EDX能谱结果对应扫描电镜图中白色方框标记区域，SEM和EDS结果进一步表明，氧化铁被完全还原为金属铁，产物的颗粒尺寸不超过10微米。电解产物的碳含量约为0.3 wt%。

[0122] 实施例4

[0123] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，采用图2的电化学装置，熔盐电解质为LiCl，电解温度为650℃,熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.75Vol.%。工作阴极分别选用铁棒，电解电压分别为0.9V。电解所得气体产物为氢气，并通过氢气传感器检测。

[0124] 实施例5

[0125] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解环境下制备氢气的方法，采用图2的电化学装置，熔盐电解质为LiCl，电解温度为650℃, 熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.8Vol.%。工作阴极分别选用钨网，电解电压分别为1V，电解所得气体产物为氢气，并通过氢气传感器检测。

[0126] 实施例6

[0127] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，采用图2的电化学装置，熔盐电解质为LiCl，电解温度为650℃, 熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.9Vol.%。工作阴极分别选用镍网，电解电压分别为1.4V。电解所得气体产物为氢气，并通过氢气传感器检测。

[0128] 实施例7

[0129] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，采用图2的电化学装置，熔盐电解质为LiCl，电解温度为650℃, 熔盐保护气氛的水蒸气含量为1.0Vol.%。工作

阴极分别选用$LiTiO_2$陶瓷片，电解电压分别为2V。电解所得气体产物为氢气，并通过氢气传感器检测。

[0130] 实施例8

[0131] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属的方法，高温熔盐电解法制备高温熔盐的湿气氛, 采用本实施例1的电化学装置, 与实施例1的区别在于：工作阴极原料为氧化钴 (Co_3O_4), 电解电压为 0.97 V，电解时间为 6h, 熔盐保护气氛中水蒸气含量为 1.0 Vol.%。初始原料和产物（产品）的 XRD 图如图6所示, 从图6中的 XRD 分析结果中可以看出电解产物是金属钴相。

[0132] 实施例9

[0133] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属的方法, 采用高温熔盐电解法制备高温熔盐的湿气氛, 采用实例1电化学装置,分别进行了鉴别。与实施例1的区别为：工作阴极材料为氧化镍 (NiO), 电解电压为 0.97 V，电解时间为 6h, 熔盐保护气氛中的水汽含量为1.0 Vol.%。该产物的 XRD 图确认电解产物为镍金属相。

[0134] 实施例10

[0135] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属的方法，高温熔融盐电解制备高温熔融盐湿气氛,根据本实施例1电化学装置,与实施例1的区别为：原料(5)是TiO_2 (75wt%)和Al_2O_3(25wt%)的混合物,电解电压为2.8V,电解时间为9 h,熔盐大气中含有水蒸气,容量为2 Vol.%,工作温度为770 ℃。图 7 显示了产物的 XRD 检测。可以看出,该产物是金属间相 Ti_3Al 和 TiAl 的混合物。

[0136] 实施例11

[0137] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属的方法,高温熔融盐电解制备高温熔融盐湿环境,采用本实施例1电化学装置,与实施例1的区别为：原料(5)为TiO_2,电解电压为2.8V,电解时间为15 h,熔融盐的大气中含水量为2 Vol.%,熔融盐为LiCl-10wt%KCl,工作温度为770℃。该产物是金属钛。

权利要求书

[权利要求 1] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，方法为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐电解制备氢气；其中，熔盐的温度150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，熔盐电解质为LiCl。

[权利要求 4] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，所述的潮湿气氛的高温熔盐制备氢气的方法中，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[权利要求 5] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[权利要求 6] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，所述的潮湿气氛的高温熔盐制备氢气的方法中，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[权利要求 7] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，所述的潮湿气氛的高温熔盐制备氢气的方法中，阴极为铁棒，钨网，镍网或$LiTiO_2$陶瓷材料。

[权利要求 8] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[权利要求 9] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法，其特征在于，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[权利要求 10] 根据权利要求1所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备氢气的方法

，其特征在于，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[权利要求 11] 一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，方法为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐中电解生成的氢气原位还原阴极固态金属氧化物，电解过程中，金属氧化物作为工作阴极，制备相应的金属/合金；其中，熔盐的温度为150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[权利要求 12] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，金属氧化物为工作阴极。

[权利要求 13] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，金属氧化物置于熔盐电解质内，熔盐电解质溶解有氢离子且温度150~1000℃。

[权利要求 14] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，所述的潮湿气氛的高温熔盐制备金属/合金的方法中，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[权利要求 15] 根据权利要求10所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐电解质为LiCl。

[权利要求 16] 根据权利要求15所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，电解产物为$Li_2Fe_3O_5$。

[权利要求 17] 根据权利要求16所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，电解产物$Li_2Fe_3O_5$为均一的八面体颗粒，尺寸为0.2~10μm。

[权利要求 18] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，金属氧化物为：MoO_3、WO_3、PbO、CuO、ZnO、SnO_2、V_2O_3、Cr_2O_3、CoO、NiO或Mn_2O_3中

的一种或几种混合物。

[权利要求 19] 根据权利要求18所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐电解的电压≤2V。

[权利要求 20] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，金属氧化物为：TiO_2，ZrO_2, UO_2, SiO_2或Nb_2O_5中的一种或几种的混合物。

[权利要求 21] 根据权利要求20所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐电解的电压≤3V 。

[权利要求 22] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，在1V电压下，金属氧化物为Fe_2O_3，电解产物为金属铁。

[权利要求 23] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[权利要求 24] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[权利要求 25] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[权利要求 26] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[权利要求 27] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[权利要求 28] 根据权利要求11所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属/合金的方法，其特征在于，熔盐电解的电压为0.7~3V 。

[权利要求 29] 一种潮湿气氛的高温熔盐制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，

方法为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐电解生成的氢气原位还原阴极固态金属氧化物，电解过程中，金属氧化物作为工作阴极，制备相应的复合金属氧化物；其中，熔盐的温度为150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1 ~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[权利要求 30] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，所述的潮湿气氛的高温熔盐制备复合金属氧化物的方法中，金属氧化物为工作阴极，并施加一定的阴极极化电位。

[权利要求 31] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，金属氧化物置于熔盐电解质内，熔盐电解质溶解有氢离子且温度150~1000℃。

[权利要求 32] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[权利要求 33] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，所述的潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法中，熔盐电解质为LiCl。

[权利要求 34] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[权利要求 35] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，金属氧化物为：MoO_3、WO_3、PbO、CuO、ZnO、SnO_2、V_2O_3、Cr_2O_3、CoO、NiO、Mn_2O_3、TiO_2，ZrO_2, UO_2, SiO_2或Nb_2O_5中的一种或几种的混合物。

[权利要求 36] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧

化物的方法，其特征在于，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[权利要求 37] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[权利要求 38] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[权利要求 39] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[权利要求 40] 根据权利要求29所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备复合金属氧化物的方法，其特征在于，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[权利要求 41] 一种潮湿气氛的高温熔盐制备金属氢化物的方法，其特征在于，方法为：在潮湿的熔盐电解环境中，通过熔盐电解生成的氢气氢化阴极固态金属，电解过程中，金属作为工作阴极，制备相应的金属氢化物；其中，熔盐的温度为150~1000℃，熔盐保护气氛的水蒸气含量为0.1~100 Vol.%，熔盐电解质为碱金属和/或碱土金属卤化物的一元或多组元的混合物。

[权利要求 42] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，金属置于熔盐电解质内，熔盐电解质溶解有氢离子且温度150~1000℃。

[权利要求 43] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐电解质为LiF、LiCl、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr、CsI、$MgCl_2$、MgF_2、$CaCl_2$、CaF_2、$SrCl_2$、SrF_2、$BaCl_2$、BaF_2和$ZnCl_2$中的一种或几种。

[权利要求 44] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐电解质为LiCl。

[权利要求 45] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐电解过程中，熔盐电解质含有HCl，HF或HI。

[权利要求 46] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐电解质中的氢离子源自熔盐在湿润气氛下的水解反应。

[权利要求 47] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，水蒸气被带入熔盐电解反应器内的温度≥100℃。

[权利要求 48] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐的温度大于等于（熔盐的熔化温度+1℃）。

[权利要求 49] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐的升温速率为0.1~100℃/min。

[权利要求 50] 根据权利要求41所述的一种潮湿气氛的高温熔盐电解制备金属氢化物的方法，其特征在于，熔盐电解的电压为0.7~3V。

[权利要求 51] 权利要求1、11、29或41所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，制备氢气的熔盐反应器和水蒸气供给装置；水蒸气供给装置包括水蒸气导入装置和气体导出装置；水蒸气导入部分与制备氢气的熔盐反应器相连通，气体导出部分与制备氢气的熔盐反应器相连通。

[权利要求 52] 根据权利要求51所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的制备氢气的熔盐反应器为密闭装置。

[权利要求 53] 根据权利要求51所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的制备氢气的熔盐反应器，包括不锈钢或Inconel合金制成的坩埚。

[权利要求 54] 根据权利要求51所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，制备氢气的熔盐反应器设置有石英保护套管和石英盖。

[权利要求 55] 根据权利要求51所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特

征在于，所述的制备氢气的熔盐反应器的工作阴极为钼、钨或陶瓷材料。

[权利要求 56] 根据权利要求55所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的工作阴极钼或工作阴极钨的形状为网状。

[权利要求 57] 根据权利要求55所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的陶瓷材料为$LiTiO_2$。

[权利要求 58] 根据权利要求51所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的水蒸气供给装置，水蒸气导入装置包括惰性气体提供装置、承装水的容器和导气管，惰性气体提供装置通过导气管与承装水的容器相连通，承装水的容器通过导气管与制备氢气的熔盐反应器相连通；气体导出装置为出气管，出气管与制备氢气的熔盐反应器相连通。

[权利要求 59] 根据权利要求58所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的承装水的容器为密闭容器。

[权利要求 60] 根据权利要求51所述的潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学装置，其特征在于，所述的水蒸气供给装置，水蒸气导入装置为蒸气发生装置，气体导出装置为冷水机，冷水机设置有水蒸气液化导管与出气口。

[权利要求 61] 根据权利要求1~50所述的任一潮湿气氛的高温熔盐电解的电化学方法，其特征在于，所述方法制备的产物含有金属化合物TiAl、Ti_3Al、NiAl、$TiAl_3$、$NiAl_3$、NbAl、Nb_3Al、FeAl、Fe_3Al和CoAl中的一种或多种。

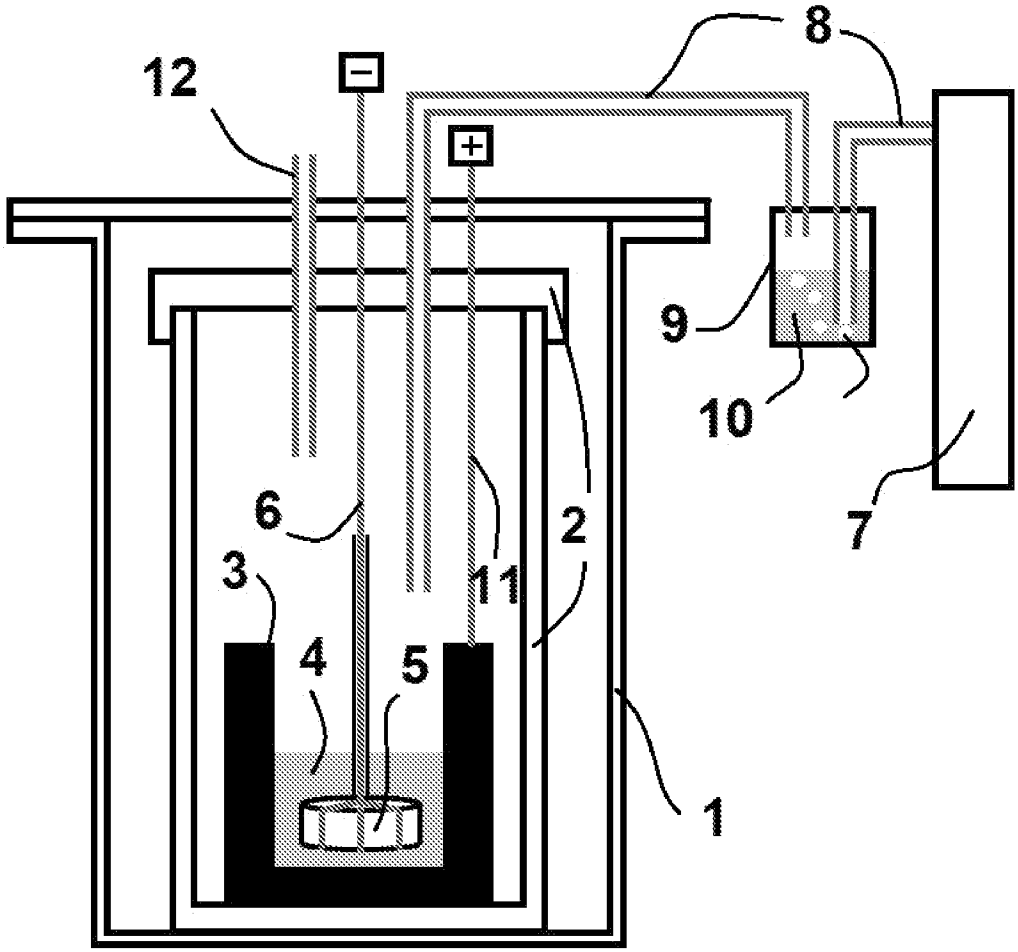


图 1

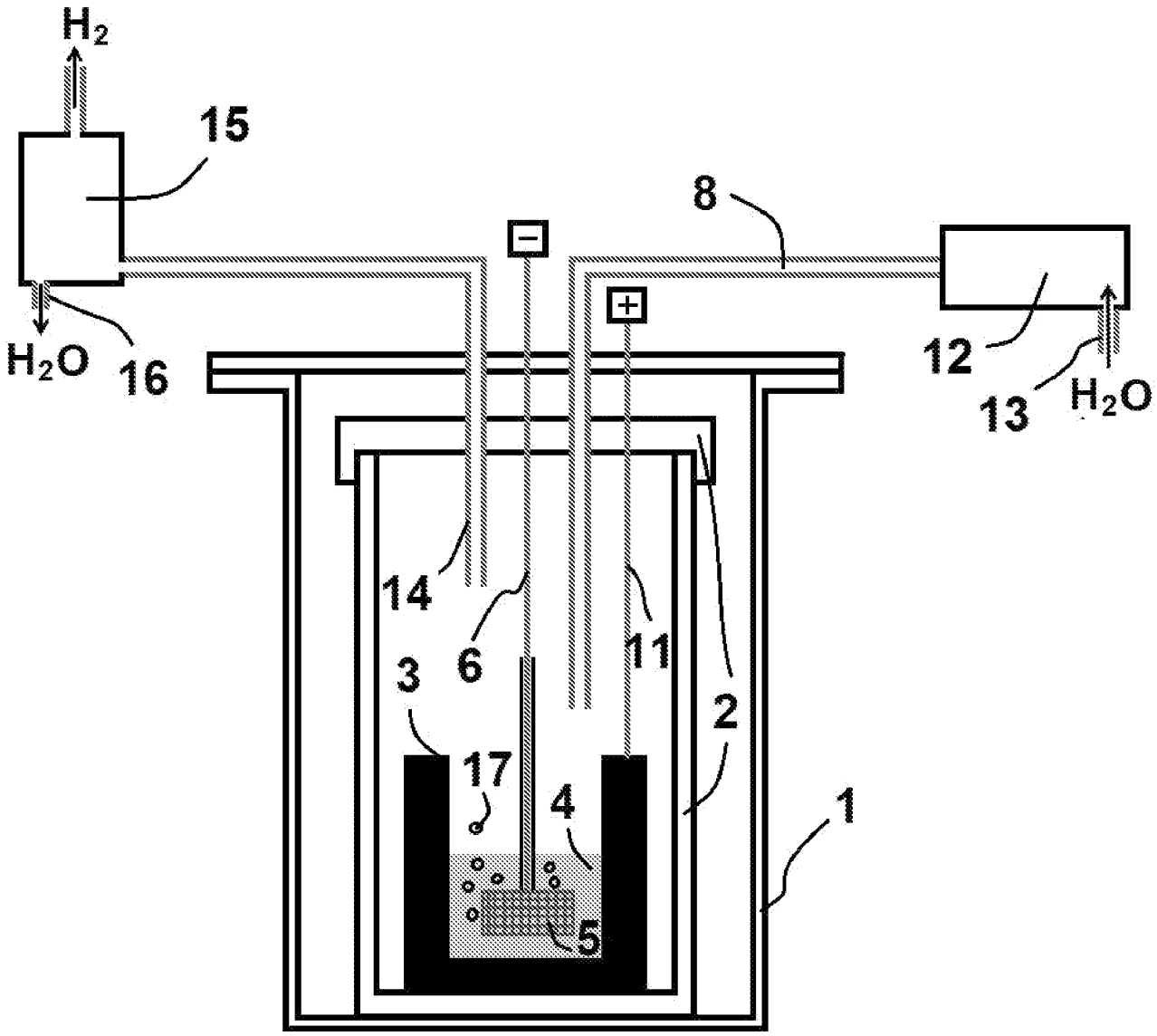


图 2

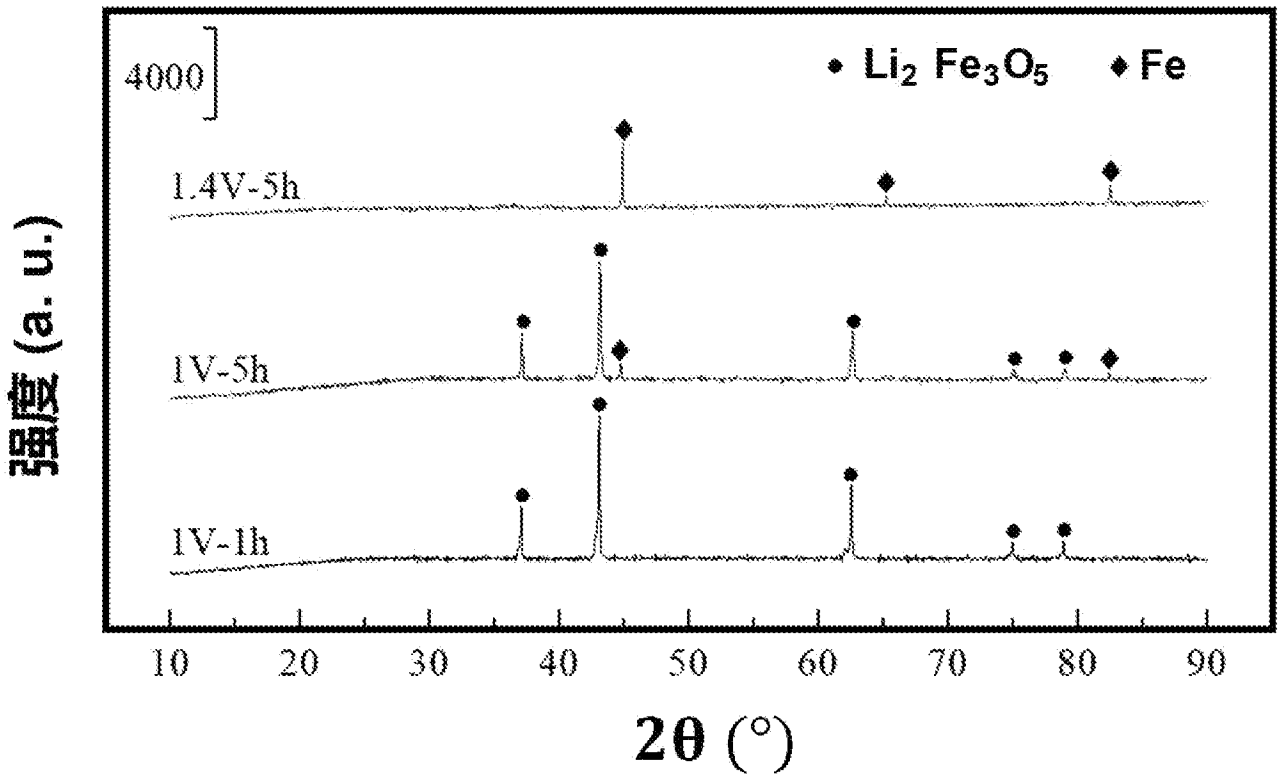

4000
• $Li_2Fe_3O_5$ ♦ Fe
1.4V-5h
1V-5h
1V-1h
强度 (a. u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)

图 3

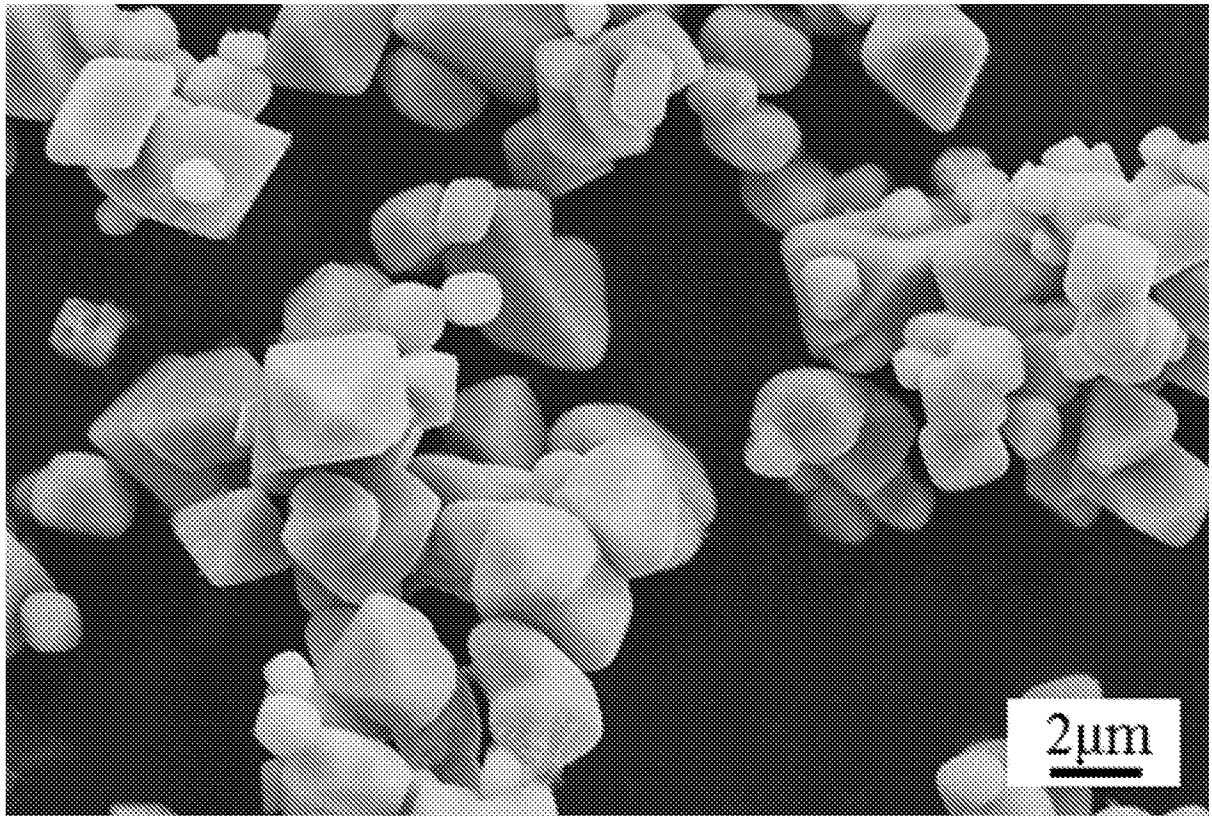
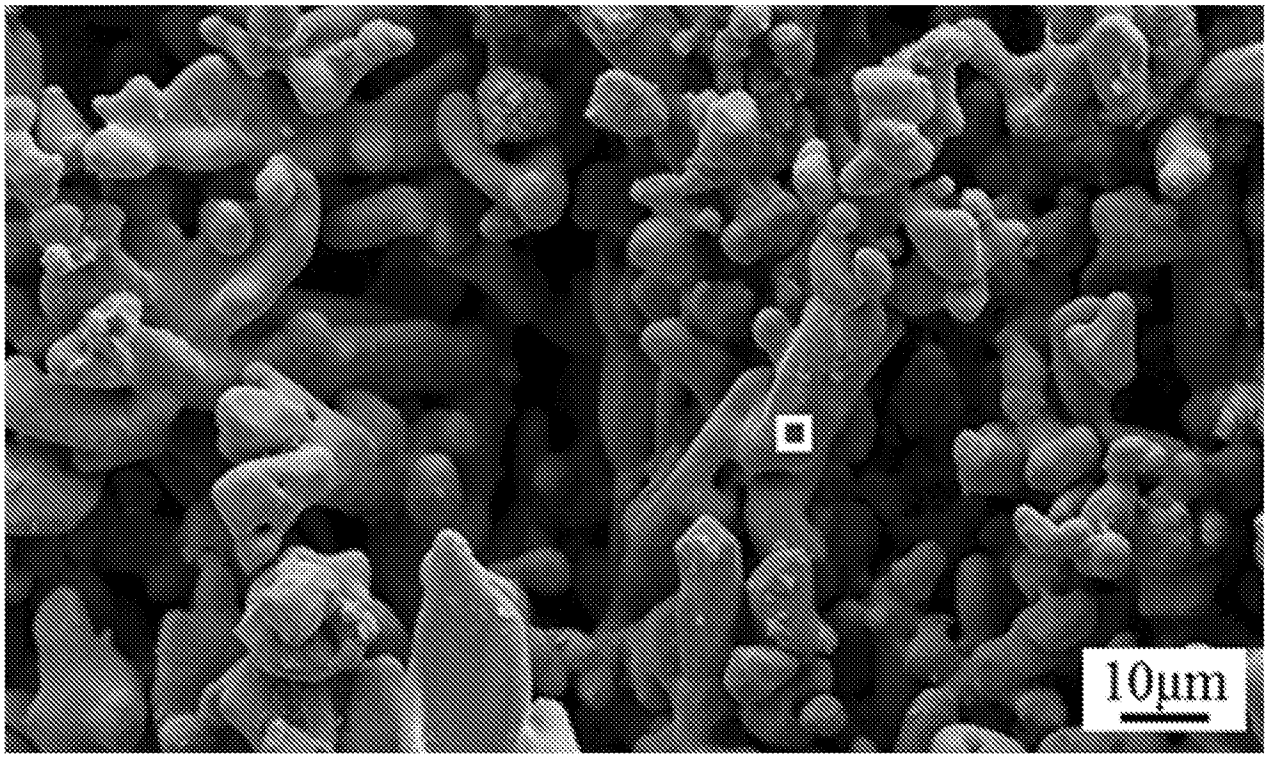


图 4


10μm

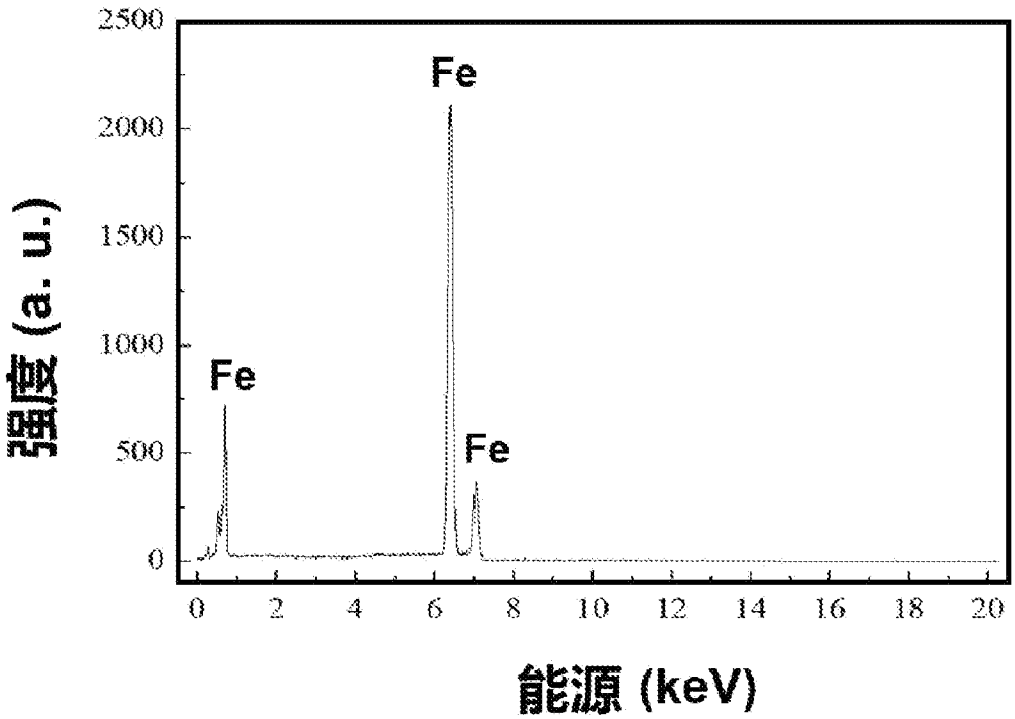

2500
2000
1500
1000
500
0
强度 (a. u.)
Fe
Fe
Fe
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
能源 (keV)

图 5

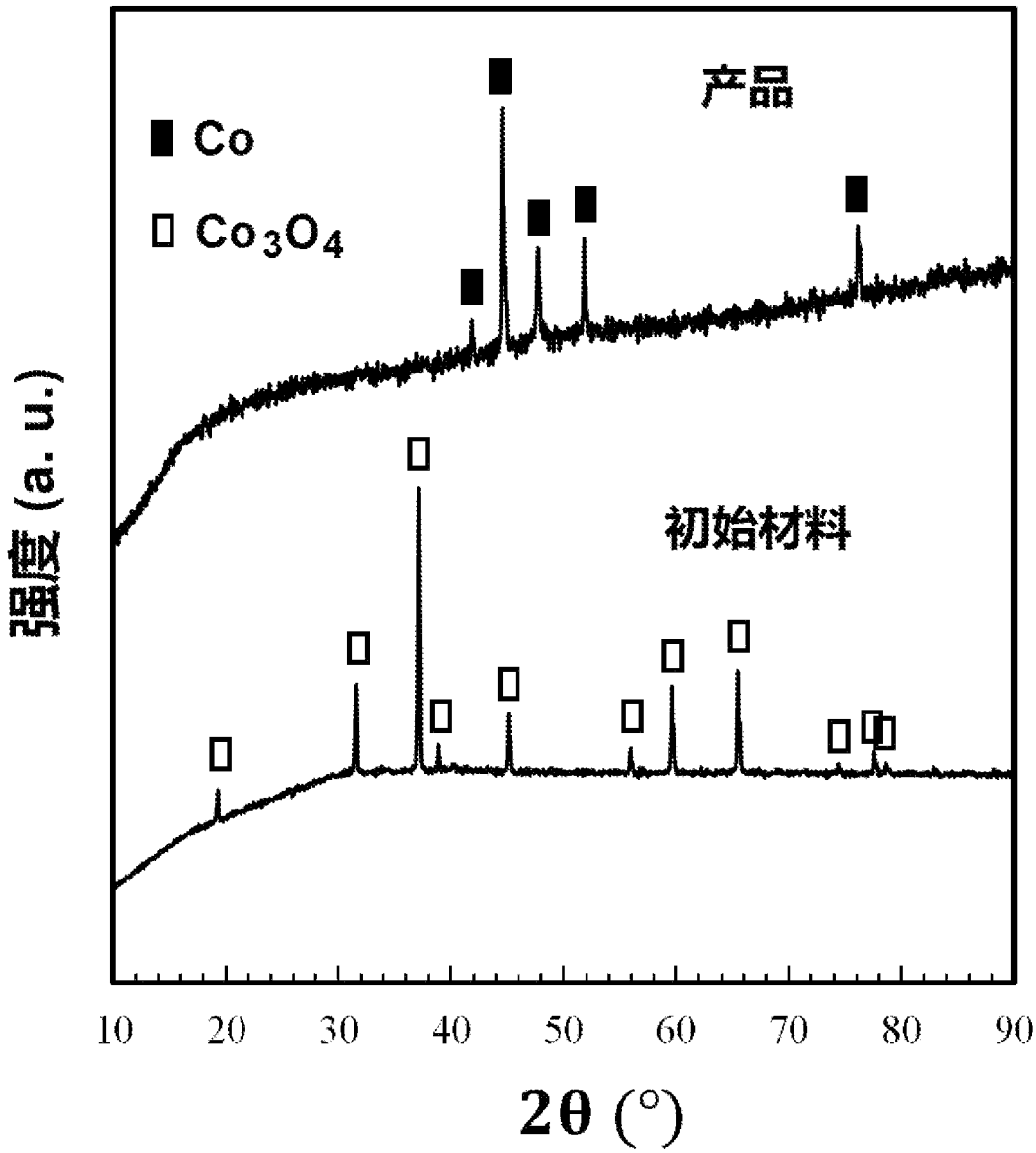


图 6

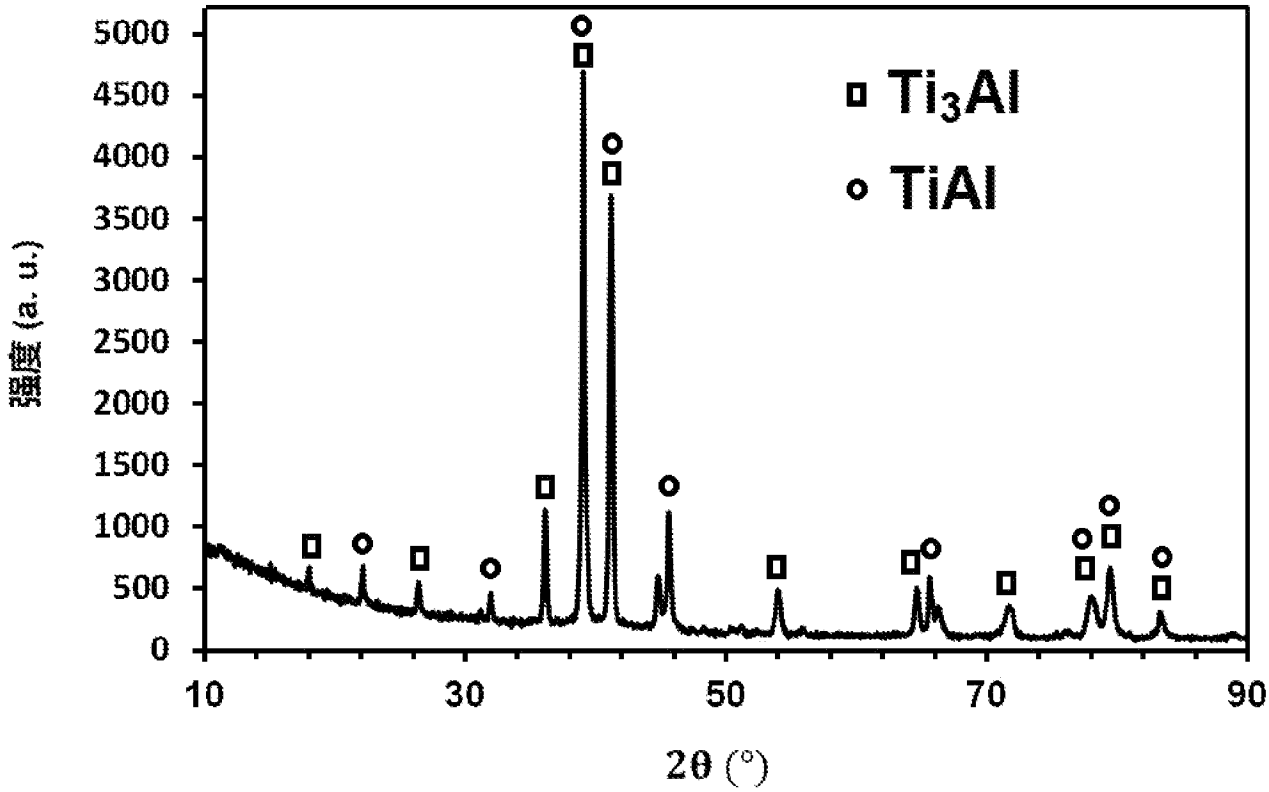

5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度 (a. u.)
10
30
50
70
90
2θ (°)
Ti3Al
TiAl

图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/095228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25B 1/02(2006.01)i; C25B 9/00(2006.01)i; C25C 3/00(2006.01)i; C25C 5/04(2006.01)i; C25C 7/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25B1 C25B9 C25C3 C25C5 C25C7

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNABS, CNTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE, GOOGLE, PATENTICS:东北大学, 氢气, H2, 熔盐, 熔融, 水, 水蒸气, 水蒸汽, H2O蒸气, H2O蒸汽, 还原, 电解, 电化学, 阴极, 氧化铁, 氧化镍, 氧化钴, 氧化钛, 氧化铝, LiTiO2, Li2Fe3O5, Fe2o3, Co3O4, NiO, TiO2, Al2O3, water, vapo?r, steam+, gas??, cathode?, hydrogen, melt+, molt+, smelt+, smolt+, fused, electroly+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. DIVISEK et al. "Production of Hydrogen by the Electrolytic Decomposition of Water in Fused Sodium Hydroxide" *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 5, No. 2, 31 December 1980 (1980-12-31), ISSN: 0360-3199, pages 151-154	1-10, 51-60
X	US 4274938 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 23 June 1981 (1981-06-23) example 1, and figure 1	41-54, 58-60
X	JP S5462194 A (HITACHI SHIPBUILDING ENGINEERING CO. ET AL.) 18 May 1979 (1979-05-18) specific embodiment, and figure 1	1-10, 51-60
A	US 7776201 B1 (HRL LAB) 17 August 2010 (2010-08-17) entire document	1-61
A	CN 106414323 A (CAMBRIDGE UNIVERSITY TECHNICAL SERVICES LIMITED) 15 February 2017 (2017-02-15) entire document	1-61

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 September 2019	**26 September 2019**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/095228

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	4274938	A	23 June 1981	DE	2806984	C3	25 September 1980
				FR	2417552	A1	14 September 1979
				JP	S54120291	A	18 September 1979
				IT	7920255	D0	16 February 1979
				DE	2806984	B2	10 January 1980
				IT	1113410	B	20 January 1986
				FR	2417552	B1	27 January 1984
				GB	2014614	B	12 January 1983
				DE	2806984	A1	23 August 1979
				GB	2014614	A	30 August 1979
				US	4235863	A	25 November 1980
JP	S5462194	A	18 May 1979	JP	S5721033	B2	04 May 1982
US	7776201	B1	17 August 2010		None		
CN	106414323	A	15 February 2017	JP	2017512736	A	25 May 2017
				US	2017050853	A1	23 February 2017
				WO	2015121613	A1	20 August 2015
				GB	2523154	B	27 April 2016
				GB	2523154	A	19 August 2015
				GB	201402650	D0	02 April 2014
				EP	3105176	A1	21 December 2016

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2019/095228

A. 主题的分类

C25B 1/02(2006.01)i; C25B 9/00(2006.01)i; C25C 3/00(2006.01)i; C25C 5/04(2006.01)i; C25C 7/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C25B1 C25B9 C25C3 C25C5 C25C7

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

VEN,WOTXT,EPTXT,USTXT,CNABS,CNTXT,CNKI,WEB OF SCIENCE,GOOGLE,PATENTICS:东北大学,氢气,H2,熔盐,熔融,水,水蒸气,水蒸汽,H2O蒸气,H2O蒸汽,还原,电解,电化学,阴极,氧化铁,氧化镍,氧化钴,氧化钛,氧化铝，LiTiO2,Li2Fe3O5,Fe2o3,Co3O4,NiO,TiO2, Al2O3,water,vapo?r,steam+,gas??,cathode?,hydrogen,melt+,molt+,smelt+,smolt+,fused,electroly+。

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	J.DIVISEK等. "PRODUCTION OF HYDROGEN BY THE ELECTROLYTIC DECOMPOSITION OF WATER IN FUSED SODIUM HYDROXIDE" International Journal of Hydrogen Energy, 第5卷，第2期，1980年 12月 31日 (1980-12-31), ISSN：0360-3199, 151-154页	1-10和51-60
X	US 4274938 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 1981年 6月 23日 (1981-06-23) 例1、图1	41-54、58-60
X	JP S5462194 A (HITACHI SHIPBUILDING ENG CO等) 1979年 5月 18日 (1979-05-18) 具体实施方式和图1	1-10、51-60
A	US 7776201 B1 (HRL LAB) 2010年 8月 17日 (2010-08-17) 全文	1-61
A	CN 106414323 A (剑桥企业有限公司) 2017年 2月 15日 (2017-02-15) 全文	1-61

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 9月 10日	2019年 9月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 危灿 电话号码 86-(20)-28950770

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2015年1月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/095228

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
US	4274938	A	1981年 6月 23日	DE	2806984	C3	1980年 9月 25日
				FR	2417552	A1	1979年 9月 14日
				JP	S54120291	A	1979年 9月 18日
				IT	7920255	D0	1979年 2月 16日
				DE	2806984	B2	1980年 1月 10日
				IT	1113410	B	1986年 1月 20日
				FR	2417552	B1	1984年 1月 27日
				GB	2014614	B	1983年 1月 12日
				DE	2806984	A1	1979年 8月 23日
				GB	2014614	A	1979年 8月 30日
				US	4235863	A	1980年 11月 25日
JP	S5462194	A	1979年 5月 18日	JP	S5721033	B2	1982年 5月 4日
US	7776201	B1	2010年 8月 17日		无		
CN	106414323	A	2017年 2月 15日	JP	2017512736	A	2017年 5月 25日
				US	2017050853	A1	2017年 2月 23日
				WO	2015121613	A1	2015年 8月 20日
				GB	2523154	B	2016年 4月 27日
				GB	2523154	A	2015年 8月 19日
				GB	201402650	D0	2014年 4月 2日
				EP	3105176	A1	2016年 12月 21日