



熔盐电解法制备稀土合金研究进展

郭探^{①②}, 王世栋^{①②}, 叶秀深^①, 李权^①, 刘海宁^①, 郭敏^①, 吴志坚^{①*}

① 中国科学院青海盐湖研究所盐湖资源与化学实验室, 西宁 810008

② 中国科学院研究生院, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: zjwu@isl.ac.cn

收稿日期: 2012-04-26; 接受日期: 2012-07-09; 网络版发表日期: 2012-08-24

doi: 10.1360/032012-252

摘要 熔盐电解法制备稀土合金具有成本低、成份均匀且容易控制、质量较好、易实现连续化生产等优势. 本文结合稀土合金在金属结构材料、磁性材料和贮氢材料中的应用, 在介绍熔盐电解的知识进展的基础上, 综述了稀土分别与镁、铝、铁、钴、镍、铜等组成的合金的熔盐电解制备研究进展, 并对以后的研究工作进行展望.

关键词

稀土合金
熔盐电解
共电沉积

1 引言

稀土合金(本文主要指稀土中间合金)的制备方法主要有对掺法、金属热还原法和熔盐电解法. 与前两种方法相比, 熔盐电解法具有成本低、成份均匀且容易控制、质量较好、易实现连续化生产等优势^[1~4]. 熔盐电解法制备稀土合金采用的熔盐体系有氯化物和氟化物两种主要体系, 按照电解工艺可大致分为共电沉积和非共电沉积两种情况, 共电沉积时, 稀土和其他金属离子在阴极同时被还原; 对于非共电沉积的情况, 稀土或其他金属中的一种在阴极(一般为液态阴极)上被还原, 同时与阴极金属合金化. 一般来说, 利用共电沉积得到的产物中稀土含量更容易控制^[5].

对于采用氯化物体系, 共电沉积来制备二元稀土合金的情况, 所采用的电解质组成主要为 $\text{RECl}_3\text{-MCl}_n\text{-KCl}$, 其中的 MCl_n 为另一种金属的氯化物. 在电解的过程中, 控制适宜的条件, 使 RE^{3+} 和 M^{n+} 同时在阴极上被还原为金属单质, 同时进行合金化, 得到稀土合金. 在阳极上 Cl^- 被氧化生成氯气.

对于采用氟化物体系, 共电沉积来制备二元稀

土合金的情况, 所采用的电解质组成主要为 $\text{REF}_3\text{-MF}$ (M 为 Li 或 Na)- BaF_2 , 电解原料主要为 RE_2O_3 和另一种金属的氧化物. 在电解的过程中, 控制适宜的条件, 使 RE^{3+} 和另一种金属离子同时在阴极上被还原为金属单质, 进行合金化, 得到稀土合金. O^{2-} 在石墨阳极上被氧化为 O_2 , O_2 与石墨阳极反应生成 CO 和 CO_2 .

对于非共电沉积的情况, 由于在电解过程中只有一种金属离子被还原, 所采用的熔盐电解质体系可以更灵活, 但也主要是氯化物和氟化物两种体系. 在电解过程中, 熔盐中的一种金属离子迁移到另一种金属构成的阴极(一般为液态阴极)表面, 被还原为金属, 与构成阴极的金属合金化而得到合金. 在阳极主要生成氯气(氯化物体系)或 CO 和 CO_2 (氟化物体系).

熔盐电解法已用于工业化生产稀土-铁和稀土-镁合金. 据国家发改委稀土办统计, 我国 2009 年稀土金属及合金产量约 3.58 万吨(按 REO 计, 不包括稀土硅铁合金), 近 95% 的产品是用熔盐电解法生产的^[6]. 随着稀土合金产业的快速发展, 国内外在熔盐电解法制备稀土合金的应用基础研究和产业研发方面都取得了明显进步, 国内相关工作更为活跃.

2 稀土合金的熔盐电解制备

2.1 稀土-镁合金

稀土金属对镁合金具有细化晶粒、防止偏析、改善金相组织、净化除杂等作用,可以有效改善镁合金的物理化学性能、机械性能和加工性能,从而使合金强度高、抗蠕变性能好^[2, 5].

以铂丝、钨丝和石墨棒分别为参比电极、工作电极和辅助电极,在添加 Y_2O_3 和 MgO 的 YF_3 - LiF 熔盐体系中,采用循环伏安法对 Y^{3+} 和 Mg^{2+} 在钨电极上的电化学还原过程研究结果表明, Y^{3+} 和 Mg^{2+} 的析出是可逆的简单电荷传递反应,过程受扩散控制.随着混合氧化物中 Y_2O_3 比例的增大, Y 的析出电位向正方向移动, Mg 的析出电位向负方向移动,两者的析出电位差减小.当 $Y_2O_3:MgO = 4:1$ (质量比)时钨离子和镁离子共电析出^[5, 7].

采用液态金属为阴极电解制备稀土-镁合金时,主要有上浮阴极和下沉阴极两种情况.以 KCl - $CaCl_2$ - $NdCl_3$ 为熔盐电解质体系,以液态金属镁为上浮阴极,以石墨为阳极,在 $680\sim 750\text{ }^\circ\text{C}$ 下电解可以得到 Mg - Nd 合金^[8].

在氟化物体系中熔盐电解氧化钪制取镁-钪合金时,先以液态金属镁作为上浮阴极,随着电解过程的进行,越来越多的钪进入合金,合金密度越来越大,原来上浮的阴极逐渐下沉变为下沉阴极,适宜的电解条件为:电解温度 $1050\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$,阴极电流密度 $6\sim 7\text{ A/cm}^2$,加料速度 10 g/min ,所得到的钪-镁合金化学成份均匀、杂质含量低^[2].在熔融氯化物体系中,也可实现类似的制备过程^[9].

以 $KCl\ 50\%\sim 40\% + NaCl\ 42\%\sim 30\% + (LPC)Cl_3\ 8\%\sim 30\%$ (质量百分含量)为电解体系,采用稀土含量 $5\text{wt}\%\sim 8\text{wt}\%$ 的镁-镧镨铈中间合金作为初始下沉液态阴极,阴极与总电解质的质量比为 $1:(4\sim 5)$,以氯化稀土为原料,在 $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行电解,可得到稀土含量在 $8\text{wt}\%\sim 30\text{wt}\%$ 的成分均匀的镁-镧镨铈合金^[10].

电解制备稀土-镁合金时电解温度很重要.如果电解温度过低,电解原料在电解质中的溶解度和溶解速度减小,电解质黏度大,流动性差,金属离子及液态金属的扩散速度慢,导致电流效率和收率低;如果电解温度过高,液态金属在电解质中的溶解损

失增大,电解质的循环加剧,熔体对槽衬和电极的侵蚀作用增强,合金产物受污染的可能性增大,能耗也增加^[2].

采用熔盐电解法也可制备稀土-镁-锂等多元合金,以 $MgCl_2 + LiCl + KCl + KF$ 为电解质体系,以金属钼为阴极,石墨为阳极, $630\sim 810\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行电解可制备 Mg - Li - Sm 合金,阴极电流密度 $6.4\sim 16.0\text{ A/cm}^2$,阳极电流密度 0.5 A/cm^2 ,槽电压 $5.1\sim 8.4\text{ V}$,不用金属镁、锂、钪,全部采用金属化合物为原料通过熔盐电解就可直接制备出 Mg - Li - Sm 合金^[11-13].采用类似方法还可制备 Mg - Li - $LaCe$ ^[14]、 Mg - Li - Gd ^[15]、 Mg - Li - Dy ^[16]、 Mg - Li - Ho ^[17]和 Mg - Li - Er ^[18]合金.

2.2 稀土-铝合金

稀土金属对铝合金也具有净化、细化和合金化的作用,稀土-铝合金可用于航空、陆地交通、电力、电子、包装等领域和部门^[19, 20].在稀土-铝合金中,钪-铝合金近年更受关注,向铝合金中添加微量 $Sc(0.1\text{ wt}\%\sim 0.4\text{ wt}\%)$,可使合金具有较高的比强度和韧性、较好的塑性和可焊性,提高合金抗中子辐照损伤的能力^[1, 4, 21].我国有丰富的钪资源, Sc_2O_3 的产量已居世界第一位,研发高值钪产品,特别是市场容量较大的 Al - Sc 合金具有较大的现实意义^[22].

熔盐电解法制备铝-稀土合金所采用的熔盐电解质体系可以大致分为冰晶石体系、氯化物体系、氯化物与氟化物混合体系三种情况.

以冰晶石为熔盐电解体系,添加不同含量的 Al_2O_3 、 LiF 及 Sc_2O_3 ,对电解质的初晶温度、密度和电导率影响的研究结果表明, Al_2O_3 、 Sc_2O_3 的添加有助于降低电解温度, Sc_2O_3 的加入对电解质密度和电导率的影响较小, LiF 的加入可有效降低初晶温度,提高电导率^[23].以冰晶石为熔盐电解体系,采用循环伏安法、线性伏安法和稳态极化法对 Sc^{3+} 在铝电极上的电化学还原过程研究结果表明, Sc^{3+} 的电解还原过程为一步获得三个电子的简单电荷传递过程^[24].

以铝和钪的氧化物为原料,以冰晶石为熔盐体系,用熔盐电解法可制备铝-钪合金.适宜的制备条件为:电解质的重量百分比组成为氧化铝 $Al_2O_3(1\sim 10)\%$,氧化钪 $Sc_2O_3(0.1\sim 10)\%$,其余为冰晶石(氟化钠 NaF 与氟化铝 AlF_3 之比为 $2\sim 3$),电解温度 $900\sim 990\text{ }^\circ\text{C}$,电解槽工作电压 $3.0\sim 6.5\text{ V}$;电极距离 $2.0\sim 7.0\text{ cm}$.采用该电解方法,无需使用高纯金属钪,

金属收率较高,可降低铝-铈合金的制备成本^[25].在铝电解质体系中添加 Er_2O_3 ,可制备Al-Er合金,Al-Er合金中的Er含量随着阴极电流密度的增加和电解时间的延长而增加,当 Er_2O_3 的加入量为10 wt%,阴极电流密度为 0.75 A/cm^2 ,电解时间为2 h时,Er在Al-Er合金中的含量可达2.3wt%,Er在合金中的分布均匀^[19].

采用工业级冰晶石和氧化铈为原料,也可用熔盐电解法制备出Al-Sc合金^[1].电解温度在 $930\sim 980\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时,合金中的Sc含量随温度升高呈先升后降的趋势,在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 时合金中的Sc含量达到最大值.随着温度的升高, Sc_2O_3 的溶解度增大,溶解速度、扩散速度和化学反应速度加快,使合金中的Sc含量逐渐增加并在 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值;随着温度的继续升高,Sc在熔盐中的溶解速度和化学反应速度可能继续加快,但此时Sc向合金中的扩散及合金化可能成为控制步骤,造成Sc的反向溶解,从而使合金中的Sc含量降低^[1].在电解过程中反电动势随电流强度增强而增大,电流强度达到5 A以上后反电动势基本不变.当电流强度高于6 A时,容易发生阳极效应,为使电解正常进行,电流强度在 $2\sim 4\text{ A}$ 之间比较合适^[1].采用冰晶石体系还可制备出铝-铈-钆合金^[26].

对于采用氯化物体系制备稀土-铝合金的情况,采用金属铝为阴极,石墨棒为阳极,Ag/AgCl为参比电极,以48.9%KCl、48.9%LiCl和2.2% ErCl_3 (质量百分含量)的混合物为电解质,在 $520\text{ }^\circ\text{C}$ 下电解,通过控制阴极电位在 $1.4\sim 2.1\text{ V}$,在固态铝阴极上可析出铈,析出的铈向铝阴极内部扩散,形成含有 Al_3Er 、 Al_2Er 和 Al_2Er_3 的铝-铈合金^[27].以LiCl + KCl为电解质体系,加热至 $630\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融,将 Sm_2O_3 粉末与 AlCl_3 混合均匀后压片,以颗粒的形式加入到熔盐中,使电解质的质量配比为 $\text{AlCl}_3:\text{LiCl}:\text{KCl} = 6.2\%\sim 11.0\%:44.5\%\sim 46.9\%:44.5\%\sim 46.9\%$, Sm_2O_3 的加入量为熔盐电解质质量的1%.以金属铝为阴极,石墨为阳极,电解温度 $630\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$,经 $2\sim 6$ 小时的电解,可得Al-Li-Sm合金,阴极电流密度 6.4 A/cm^2 ,阳极电流密度 0.5 A/cm^2 ^[28].

采用氯化物体系还可制备Al-Sc^[29]、Al-Lu^[30]和Al-Mg-RE合金^[31].以 $\text{CaCl}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 为熔盐电解质体系,以铝为液态阴极,在 1173 K 下电解,可以得到纯度

大于99 wt%、钙含量小于0.65 wt%的 Al_3Sc 合金^[29]. $673\sim 823\text{ K}$ 下在LiCl-KCl-LuCl₃熔盐电解质体系中, Lu^{3+} 在钨电极上的还原为三电子转移的一步过程.如果以铝为电极,进行恒电位电解,通过控制电解电位,可得到 Al_3Lu 合金或 Al_3Lu 和 Al_2Lu 合金的混合物^[30].制备Al-Mg-RE三元合金时,以MgO为原料,以 $\text{RECl}_3\text{-KCl-MgCl}_2$ 为电解质体系,电解温度 $720\sim 780\text{ }^\circ\text{C}$.RE是由Al直接还原得到的,而Mg是由电解得到的,所得到的三元合金中,RE含量为0.8wt%~1.2wt%,Mg含量为1wt%~4wt%.电解温度较低时,电流效率随电解温度的升高而升高,电流效率最高可达到81.3%,但超过 $780\text{ }^\circ\text{C}$,电流效率随电解温度的升高反而降低.电流密度在 0.8 A/cm^2 时电流效率最高,电流密度过低或者过高时电流效率都较低.电解过程中基本上不产生 Cl_2 ^[31].

对于以氯化物与氟化物的混合物为熔盐电解质体系制备稀土-铝合金情况,以MF-ScF₃-ScCl₃为电解质体系,以ScCl₃为原料,以液态铝为下沉阴极,制取铝-铈合金的研究结果表明,合金产物中铈的含量最高可达3.85wt%,电流效率可达73%^[3].以氧化铈为原料,以LiF-ScF₃-ScCl₃为电解质体系,铝液为阴极,石墨为阳极,在 $800\pm 50\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行电解可得到铈量达5.88wt%的铝-铈合金,电流效率最高可达73%,阳极产物主要为CO和CO₂,所得合金成分均匀^[4].以 $\text{AlF}_3\text{-NaCl-KCl}$ 为电解质体系,加入碳酸钪和碳酸钪的混合物,以金属钨为阴极,石墨为阳极,电解温度 $750\sim 840\text{ }^\circ\text{C}$,极距4 cm,阴极电流密度 $6.2\sim 10\text{ A/cm}^2$,阳极电流密度 0.5 A/cm^2 ,槽电压 $4.5\sim 7.2\text{ V}$,经 $2\sim 5$ 小时的电解,可得Al-GdSm合金^[32].采用氯化物与氟化物的混合物为熔盐电解质体系,以 Gd_2O_3 和 Sm_2O_3 为原料也可制备出Al-GdSm^[33]合金;以 Nd_2O_3 和 ZnCl_2 为原料可制备出Al-Nd-Zn^[34]合金.

2.3 稀土-铁合金

近年来,随着钕铁硼磁性材料的广泛应用,其需求量一直在增加,而资源有限,这就需要寻找相对廉价的替代或添加材料,稀土中相对供过于求而性能与镨钕相似的元素(镝、钆、铽、铈等)就成了比较合适的备选材料.其中镝的价格更高,对钕铁硼的性能影响更显著,只是作为一些超高性能钕铁硼磁性材料的添加剂;其他几种稀土元素加入到一般性的钕

铁硼磁性材料中, 不会对磁性能及产品使用造成较大影响, 但可以降低生产成本^[35, 36].

制备稀土-铁合金主要采用氟化物熔盐体系. 高温下将氧化镨溶解于氟化物熔体中, 氧化镨在熔体中的溶解度一般在 2 wt%~5 wt%, 溶解的氧化镨随即发生电离, 在直流电场的作用下, Dy^{3+} 在自耗铁阴极表面析出, 被还原为 Dy, Dy 与 Fe 合金化形成 Dy-Fe 合金. O^{2-} 在石墨阳极表面被氧化为 O_2 , 与石墨反应生成 CO_2 和 CO. 含铁 20wt% 的镨-铁合金的熔点为 1046 °C, 低于纯 Dy 的熔点 1407 °C, 电解可在 1050 °C 左右进行^[37]. Dy-Fe 合金也可以采用共电沉积的方法制备, 在氟化物熔盐电解质体系中, 加入 Dy_2O_3 和 Fe_2O_3 的混合氧化物可电解制取镨-铁合金. 阴极为钨棒, 铁由氧化铁电解而来, 制得的镨-铁合金组成容易控制. 采用较高的阴极电流密度, 可使渣量减少, 收率提高, 成本降低. 不使用自耗铁阴极, 免去了更换铁阴极的麻烦, 可用 10,000~30,000 A 的大型电解槽生产, 使合金成分一致性大幅提高^[38].

钬-铁合金可以采用固体自耗阴极的熔盐电解法生产, 在 3000 A 电解槽中, 以纯铁为阴极, 石墨为阳极, $\text{HoF}_3\text{-LiF}$ 为电解质, Ho_2O_3 为原料, 在直流电场作用下溶解在电解质中的 Ho^{3+} 在铁阴极表面被还原成金属 Ho, 同时与铁合金化为 Ho-Fe 合金, 沿阴极落入接收器, O^{2-} 在阳极表面被氧化为 O_2 , O_2 与石墨反应生成 CO_2 和 CO 气体. 较好的工艺参数为: 电解质组成 $\text{HoF}_3\text{:LiF} = (92\%\sim 87\%):(8\%\sim 13\%)$ (质量百分含量), 电解温度 880~920 °C, 阴极电流密度 8.6~9.8 A/cm². 该方法适合于工业化生产钬含量为 80 ± 2wt% 的钬-铁合金, 电流效率、稀土收率分别为 69.6% 和 98.2%^[35]. 以石墨坩埚为电解槽, 石墨板为阳极, 纯铁棒为自耗阴极, 铁坩锅为钬-铁合金接受器, 在 $\text{GdF}_3\text{-LiF}$ 二元氟化物熔盐体系中(GdF_3 的质量百分含量为 60%~95%), 加入氧化钆, 电解可以得到钆-铁合金. 阳极电流密度 0.3~1.5 A/cm², 阴极电流密度 5~25 A/cm², 电解温度 900~1150 °C^[39]. 采用氟化物体系电解还可以制备出 Pr-Fe 和 Pr-Nd-Fe 合金^[40].

在电解制备钆-铁合金的过程中, 一般采用石墨为阳极, 这会使产物中杂质碳含量较高, 影响质量, 采用磁铁矿为阳极可以减少产物中杂质含量. 阳极可以完全使用磁铁矿, 或者将磁铁矿涂到铁等导电材料上. 电解温度 750~1100 °C, 电解过程中采用惰性气体保护, 阴极采用自消耗铁为阴极, 适宜的熔盐

电解质组成为 2% Nd_2O_3 + 80% NdF_3 + 18% LiF (质量百分含量). 改变阳极之后, 操作简单, 连续工作时间延长, 产物中碳杂质含量降低^[41].

采用 LiCl-KCl-DyCl₃ 体系, 在 500 °C 下熔盐电解可以制备 Dy-Fe 合金膜. 将铁电极活化后, 在 0.55 V 下恒电位电解可以在铁电极表面制得 DyFe_2 合金膜, 但生成的合金膜较薄且附着性能较差. 为改善合金膜的附着性能, 可以首先在 0.40 V 下阴极电沉积得到 Dy 金属膜, 然后再在 0.55 和 0.68 V 下分别进行阳极恒电位电解, 可以制得附着性能良好的 DyFe_2 和 $\text{Dy}_6\text{Fe}_{23}$ 合金膜^[42].

2.4 稀土-钴合金

SmCo_5 和 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 等稀土-钴合金具有优良的磁性能, 越来越引人关注. 这些磁性材料一般制成块体材料使用, 如果制成薄膜材料, 有可能用于传感器和微型机器^[5, 43]. 尽管用溅射法可以制备薄膜或微尺寸 Sm-Co 合金磁体, 但组成难以控制^[44]. 用熔盐电解法制备 Sm-Co 合金膜的工作近期受到了一定的关注.

采用氯化物体系熔盐电解可以制备 Sm-Co 合金膜, 熔盐体系为 LiCl-KCl-SmCl₃, Co 为阴极, 电解温度 450 °C. 在 0.20 V 下恒电位电解 24 h 可以得到约 100 nm 厚的 SmCo_2 合金膜; 利用 Li 共沉积的方法, 在 50 mA/cm² 下阴极恒电流电解 1 h, 可以得到约 5 μm 厚的 $\text{Li}_x\text{Sm}_4\text{Co}_6(x\sim 3)$ 合金膜. 将得到的三元合金膜在不同电位下阳极恒电位电解可以得到组成不同的 Sm-Co 合金膜, 生成 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 、 SmCo_3 、 SmCo_2 和 $\text{Li}_x\text{Sm}_4\text{Co}_6$ 的电位分别为 1.40、0.80、0.30 和 0.05 V^[43]. 采用 LiCl-KCl-SmCl₃ 熔盐体系在 Cu 基质上也可以制备 Sm-Co 合金膜, 电解温度也是 450 °C. Sm-Co 合金膜的组成也可以靠调节电解电位来控制, 在 0.20~0.90 V 下恒电位电解可在 Cu 基质上生成 SmCo_3 合金膜, 在 0.90~1.50 V 下恒电位电解可在 Cu 基质上生成 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 合金膜^[44].

选择非水体系在较低的温度下电沉积, 可以制备稀土-钴合金膜. 在 80 °C 的乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中, Yb-Co 合金膜的电化学制备研究结果表明, 在 Pt 或 Cu 电极上, Yb(III) 不能单独还原为 Yb(0), 但可以被 Co(II) 诱导共沉积^[45].

2.5 稀土-镍合金

稀土-过渡金属合金不仅具有优异的磁性能, 而

且具有较好的贮氢性能和催化性能^[46]。AB₅型贮氢稀土合金具有活化容易、容量大、性能稳定等优点,已在Ni-H二次电池、储氢容器、传感器上得到应用^[47, 48]。目前AB₅型贮氢合金的工业制备,首先是制备Ni和RE的纯金属,然后按照化学计量比进行高温熔炼,再经过均匀化处理制成。这种制备方法成本较高,如果能通过熔盐电解法直接制备AB₅型贮氢合金,则可以降低制备成本。

以氧化物为原料,采用固体透氧膜(SOM)技术可高温电还原制备CeNi₅和La_xCe_{1-x}Ni₅贮氢合金。电还原过程在1000℃的CaCl₂熔盐中进行, NiO-CeO₂的还原分两步: 第一步, NiO被还原为Ni, 同时CeO₂与CaCl₂反应形成CeOCl; 第二步, Ni与CeOCl反应得到CeNi₅^[49]。SOM方法是一种利用固体透氧膜制备金属及合金的新工艺, 其原理是利用透氧膜将熔盐和阳极隔离开, 在电场作用下, 氧离子和金属离子定向迁移, 达到制备金属及合金的目的^[50]。利用SOM法可使NiO-CeO₂完全还原为CeNi₅, 效率高, 能耗低^[47, 49]。

采用LiCl-KCl-SmCl₃体系, 以Ni为阴极, 在450℃下熔盐电解可以制备Sm-Ni合金膜。在0.10 V下恒电位电解72 h可以得到约100 nm厚的SmNi₂合金膜; 在50 mA/cm²下阴极恒电流电解1 h, 可以得到约20 μm厚的SmNi₂合金膜。将得到的SmNi₂合金膜在1.20和0.65 V下分别进行阳极恒电位电解, 可分别得到SmNi₅和SmNi₃合金膜^[51, 52]。采用类似方法也可制得Yb₂Ni₁₇和YbNi₂合金膜^[46]。

2.6 稀土-铜合金

在铜及其合金中添加中重稀土金属, 可改善磁性, 使铜合金有更广泛的用途。例如, Dy-Cu合金有可能用于磁致伸缩材料和磁致冷材料^[53]。

Cu电极在NaCl-KCl-DyCl₃熔体中的电化行为研究表明, Dy在Cu电极上的还原过程是首先生成Dy-Cu合金, 然后析出纯金属Dy。DyCu₅、DyCu₂和DyCu的生成自由能分别为-107.1、-101.9和-75.6 kJ/mol。在750~870℃范围内, Dy原子在合金相中扩散的活化能为67.1 kJ/mol。制备Dy-Cu合金适宜的条件为: 电解温度850℃, 阴极电流密度25 A/cm², DyCl₃浓度30wt%。可制取含Dy高达92wt%的Dy-Cu合金, 其组成为DyCu和Dy, 电流效率可达80%^[53]。

在KCl-HoCl₃熔盐体系中, 以铜为阴极, 可电解制备Ho-Cu合金, 电解温度为793℃。电解过程中依次生成HoCu₅、HoCu₄、HoCu₂和HoCu, 最后Ho金属沉积。HoCu₅、HoCu₄、HoCu₂和HoCu的生成自由能分别为-95.5、-92.6、-73.8和-44.0 kJ/mol。Ho原子向合金中的扩散系数和扩散活化能分别为10⁻¹⁰~10⁻¹¹ cm²/s和75.4 kJ/mol^[54]。

利用线性扫描伏安法对Yb(III)在NaCl-KCl-YbCl₃熔体中Cu电极上还原的电化学行为研究结果表明, Yb(III)第一步可逆还原为Yb(II), Yb(III)进一步还原并与Cu形成合金。Yb(III)和Yb(II)在700℃NaCl-KCl熔体中的扩散系数分别为1.5×10⁻⁵和1.0×10⁻⁵ cm²/s。在850℃下的KCl-YbCl₃(30wt%)熔体中, 可制取Yb含量达15wt%的Yb-Cu合金, 阴极电流密度20 A/cm²^[55]。

3 总结与展望

3.1 国内外研究情况总结

近年国内外对熔盐电解法制备稀土合金的研究进展主要体现在以下几个方面:

(1) 对普遍受关注的RE-Mg、RE-Al、RE-Fe等合金的研究在制备工艺、反应原理等方面进行拓展、细化和深化;

(2) 针对耐热、高强、抗蠕变的结构材料、磁性材料、贮氢材料等在组成和性能方面的实际需求, 制备更便于使用的稀土中间合金, 以简化应用合金的制备过程;

(3) 对稀土合金膜制备工艺及相关反应机理的研究;

(4) Al-Mg-RE、Mg-Li-RE、Al-Zn-RE等多元合金的直接制备。

从熔盐电解质体系来看, 近年的研究工作仍然主要集中在氯化物和氟化物两类主要体系, 采用氯化物体系时, 电解原料主要为氯化物; 采用氟化物体系时, 电解原料主要为氧化物。目前国内外虽然在电化学反应原理和基本过程、拓展稀土合金的组成范围(尤其是向三元合金拓展)、制备其他物理形态(尤其是稀土合金膜)的稀土合金等方面取得了一定的进展, 但在克服氯化物和氟化物两类主要体系原有的缺点方面开展的工作很少。以氯化物为电解质体系, 以金

属氯化物为原料进行电解时, 由于稀土合金制备的规模有限, 对产生的氯气仍然没有好的利用途径, 一般仍然是用碱液吸收或用氯化亚铁溶液吸收. 以氟化物为电解质体系, 以氧化物为原料进行电解时, 仍然存在氧化物在熔盐电解质中溶解度较低、阳极损耗较快等问题.

从所制备的稀土合金的物理形态上来看, 大部分仍然是块状材料, 近年在 Dy-Fe、Sm-Co、Yb-Co、Sm-Ni、Yb-Ni、Dy-Cu、Ho-Cu、Yb-Cu 合金膜方面也开展了一些工作, 不过这些工作目前主要还是基础研究和应用基础研究. 另外, 近年和稀土合金制备相关的研究工作主要是应用基础研究, 和产业化相关的工艺、技术、设备(尤其是电解槽)方面的研究工作较少.

3.2 对以后研究工作的展望

由于稀土合金制备的工作应用背景很强且很明确, 以后除了继续关注和开展相关的基础研究和应用基础研究外, 更应特别关注和产业化相关的研发工作. 和产业化研发相关的以下几方面工作也许值得关注:

(1) 改进电解工艺, 降低制备成本. 目前制备金属稀土及合金的电解工艺主要有以氯化物为原料, 以氯化物为熔盐电解质体系, 以及以氧化物为原料, 以氟化物为熔盐电解质体系两种情况. 两种工艺各有优劣, 虽然目前主要采用后一种工艺, 但前一种工艺尚有较大的改进空间. 前一种工艺的电解原料一般为制备成本较高的无水氯化物, 如果采用部分脱水氯化物或不脱水的氯化物为电解原料, 则可降低成本, 相关的工作已经取得较大进展^[56-61].

(2) 改进电解槽槽型及阴阳极配置, 以提高技术指标, 降低能量消耗. 目前在稀土金属及合金实际生产中采用的电解槽及阴阳极配置主要有两种情况: (a) 以上插金属钨棒或钼棒为阴极, 石墨坩埚为阳极同时兼做盛装熔盐的容器; (b) 盛装熔盐的容器不兼做电极, 采用平行上插的阴阳极配置. 这两种方式虽然比较适用, 但存在电流效率较低、产能较小、操作不够方便等问题. 如果采用和金属铝电解类似的上插阳极、下沉液态阴极的方式, 则便于调节极距, 便于电解过程的控制, 有可能进一步改善技术和经济指标^[6]. 虽然在这方面有工艺研究及电解槽设计方面的报道, 但还没有开展产业研发工作.

(3) 将电解槽大型化, 提高能量利用率和自动化水平. 金属铝和镁电解的能量利用率分别约为 50% 和 40%, 稀土及稀土合金电解的能量利用率小于 30%, 一般仅为 11%~13%, 使得稀土及稀土合金电解的能耗高^[6]. 稀土及稀土合金电解的能量利用率低的主要原因是单槽容量小, 热量损失大. 将电解槽大型化是提高能量利用率的有效途径. 稀土及稀土合金电解的自动化水平也比金属铝和镁电解的低, 使得电解过程不够平稳, 产品组成和质量容易波动, 将稀土合金电解槽大型化的同时, 应该同时提高自动化水平.

(4) 将中间合金的制备与应用合金研发更紧密地结合起来, 制备更便于应用的稀土多元合金. 以熔盐电解法制备出的稀土中间合金为原料制备应用合金时, 一般仍需与其他成分熔炼, 才能满足应用合金对组成的要求. 如果能针对应用合金对组成的特定需要, 直接制备出组成满足要求的多元应用合金, 则可进一步降低综合成本.

参考文献

- 郭瑞, 曹文亮, 翟秀静, 张明杰, 张延安. 熔盐电解法制备 Al-Sc 应用合金的工艺研究. 稀有金属, 2008, 32(5): 645-648
- 杨庆山, 陈建军, 谢建秋. 氟化物熔盐体系中电解制备镁-钕中间合金. 稀有金属, 2007, 31(专辑): 45-49
- 滕国春, 翟秀静, 李俊福, 符岩. 铝钪合金的熔盐电解法制备研究. 有色矿冶, 2009, 25(1): 26-28
- 李广宇, 杨少华, 李继东, 胡宪伟, 王兆文, 张明杰, 邱竹贤. 熔盐电解法制备铝钪合金的研究. 轻金属, 2007, (5): 54-57
- 贺圣, 李宗安, 颜世宏, 王志强, 庞思明, 陈博雨. YF₃-LiF 熔盐体系中氧化物电解共沉积钪镁合金的阴极过程研究. 中国稀土学报, 2007, 25(1): 120-123
- 庞思明, 颜世宏, 李宗安, 陈德宏, 徐立海, 赵斌. 我国熔盐电解法制备稀土金属及其合金工艺技术进展. 稀有金属, 2011, 35(3): 440-450
- Yang SH, Yang FL, Liao CF, Li MZ, Wang X. Electrodeposition of magnesium-yttrium alloys by molten salt electrolysis. *J Rare Earth*,

- 2010, 28(Spec. Issue): 385–388
- 8 Claus KG, Schoppe DW, Earlam MR. Electrolytic process for producing neodymium metal or neodymium metal alloys: US patent, 5118396, 1992-06-02
- 9 孟健, 吴耀明, 张洪杰, 房大庆, 唐定骧, 申家成, 鲁化一, 王鸿燕. 复合阴极熔盐电解稀土-镁中间合金的制备方法: 中国专利, 200510119117.2, 2006-07-26
- 10 孟健, 张德平, 房大庆, 王军, 唐定骧, 鲁化一, 赵连山. 低温下沉液态阴极电解制备镁稀土中间合金的方法: 中国专利, 200510017229.7, 2006-05-17
- 11 张密林, 韩伟, 田阳, 颜永得, 陈云涵. 一种镁锂-钐合金及其熔盐电解制备方法: 中国专利, 200810064625.9, 2008-10-15
- 12 Han W, Tian Y, Zhang ML, Yan YD, Jing XY. Preparation of Mg-Li-Sm alloys by electrocodeposition in molten salt. *J Rare Earth*, 2009, 27(6): 1046–1050
- 13 Han W, Tian Y, Zhang ML, Ye K, Zhao QY, Wei SQ. Preparing different phases of Mg-Li-Sm alloys by molten salt electrolysis in LiCl-KCl-MgCl₂-SmCl₃ melts. *J Rare Earth*, 2010, 28(2): 227–231
- 14 张密林, 韩伟, 田阳, 谷家运, 薛云. 一种镁锂-铈镧合金及其熔盐电解法制备方法: 中国专利, 200810064664.9, 2008-11-12
- 15 Wei SQ, Zhang ML, Han W, Yan YD, Zhang M, Zhang B. Electrochemical codeposition of Mg-Li-Gd alloys from LiCl-KCl-MgCl₂-Gd₂O₃ melts. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2011, (21): 825–829
- 16 张密林, 韩伟, 杨育圣, 张兴梅, 李凯峰. 一种熔盐电解制备镁锂镧合金的方法: 中国专利, 200810064626.3, 2008-10-15
- 17 张密林, 李梅, 赵全友, 韩伟. 镁锂钪合金、镁锂钪合金的熔盐电解制备方法及装置: 中国专利, 200810064663.4, 2008-11-12
- 18 Cao P, Zhang ML, Han W, Yan YD, Wei SQ, Zheng T. Electrochemical behaviour of erbium and preparation of Mg-Li-Er alloys by codeposition. *J Rare Earth*, 2011, 29(8): 763–767
- 19 付静, 吴文远, 涂赣峰, 王兆文, 杨红晓. 熔盐电解法制取铝钪合金的研究. 稀有金属, 2003, 27(6): 718–720
- 20 于旭光, 邱竹贤. 熔盐电解制备稀土铝合金的研究. 稀土, 2006, 27(6): 33–36
- 21 杨昇, 李强, 顾松青. 电解铝钪合金的热力学. 有色金属(冶炼部分), 2003, (2): 26–29
- 22 张明杰, 李金丽, 梁家骥. 熔盐电解法生产 Al-Sc 合金. 东北大学学报(自然科学版), 2003, 24(4): 358–360
- 23 郭瑞, 曹文亮, 翟秀静, 张晓明. 电解法制备铝钪合金的物理化学性质研究. 有色矿冶, 2008, 24(6): 40–43
- 24 柴永成, 杨勇, 腾国春, 翟秀静, 郭瑞, 符岩. 熔盐电解法制备铝-钪合金: 电解质体系电化学性质研究. 轻金属, 2009, (4): 57–60
- 25 杨昇, 顾松青, 刘凤琴. 一种电解生产铝钪合金的方法: 中国专利, 02153736.4, 2003-04-16
- 26 杨昇, 顾松青, 刘凤琴, 李强, 罗丽芬, 赵淋, 徐建华. 一种电解生产铝钪锆多元合金的方法: 中国专利, 03153786.3, 2004-07-21
- 27 张密林, 孙怡, 韩伟, 孙运霞. 熔盐电解制备不同金属间化合物的铝钪或铝锂钪合金的方法: 中国专利, 201110304875.7, 2012-02-22
- 28 张密林, 韩伟, 田阳, 刘金峰, 王凤丽, 李梅, 颜永得. 一种铝锂钐合金及其熔盐电解制备方法: 中国专利, 201010221533.4, 2010-11-17
- 29 Harata M, Yasuda K, Yakushiji H, Okabe TH. Electrochemical production of Al-Sc alloy in CaCl₂-Sc₂O₃ molten salt. *J Alloy Compd*, 2009, 474: 124–130
- 30 Bermejo MR, Barrado E, Martínez AM, Castrillejo Y. Electrodeposition of Lu on W and Al electrodes: Electrochemical formation of Lu-Al alloys and oxoacidity reactions of Lu(III) in the eutectic LiCl-KCl. *J Electroanal Chem*, 2008, 617: 85–100
- 31 杨少华, 曹晓舟, 班允刚, 邱竹贤. 熔盐电解法制取 Al-Mg-RE 三元合金. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 509–512
- 32 张密林, 韩伟, 于晓峰, 李梅, 景晓燕. 熔盐电解碳酸钪和碳酸钆制备铝钪钆中间合金的方法: 中国专利, 201110304286.9, 2012-02-15
- 33 韩伟, 张密林, 于晓峰, 李梅, 景晓燕, 魏树权. 一种熔盐电解制备铝钪钆合金的方法: 中国专利, 201110006819.5, 2011-06-29
- 34 李梅, 张密林, 韩伟, 石晓薇, 许建峰. 铝钪钆合金及其熔盐电解制备方法: 中国专利, 201010235416.3, 2010-12-15
- 35 雷杰兵, 李安国, 孟凡伟. 熔盐电解法制取钪铁合金试验研究. 湖南有色金属, 2009, 25(5): 29–31, 80
- 36 Tamamura H. Process for the preparation of neodymium or neodymium-iron alloy: US patent, 5091065, 1992-02-25
- 37 蔺继荣, 赵良忠, 韩福军. 熔盐电解法生产镧铁合金工艺及设备: 中国专利, 200510054067.4, 2006-09-06
- 38 史文范, 黄平, 李雅民, 赖心兰. 一种氧化物熔盐电解制备镧铁合金的方法: 中国专利, 201110054826.2, 2011-08-03
- 39 颜世宏, 李宗安, 李振海, 李红卫, 王志强, 陈博雨, 栾文洲, 王育民, 杨起山, 赵斌, 庞思明, 周林. 一种熔盐电解制备钪铁合金的方法: 中国专利, 200610165134.4, 2008-06-18
- 40 Tamamura H. Process for the preparing of praseodymium or praseodymium-containing alloy: US patent, 5000829, 1991-03-19
- 41 Stroder U, Duruz JJ, Jorda JL. Method for obtaining neodymium or neodymium-iron ally by electrolysis for melts containing neodymium compounds: US patent, 5346608, 1994-09-13

- 42 Konishi H, Nohira T, Ito Y. Formation of Dy-Fe alloy films by molten salt electrochemical process. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 3533–3539
- 43 Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Sm-Co alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl-KCl-SmCl₃ system. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 901–906
- 44 Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Sm-Co alloys by codeposition of Sm and Co in a molten LiCl-KCl-SmCl₃-CoCl₂ system. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 2517–2521
- 45 陈必清, 王建国, 王金贵, 郭承育. 熔盐电解法制备 Yb-Co 合金的研究. 青海大学学报(自然科学版), 2006, 24(4): 68–71
- 46 Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Yb-Ni alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl-KCl-YbCl₃ system. *Electrochim Acta*, 2003, 48: 1531–1536
- 47 陈朝轶, 鲁雄刚, 李谦, 程红伟. 固体透氧膜法直接还原 NiO-CeO₂ 制备 CeNi₅ 合金. 金属学报, 2009, 45(10): 1255–1260
- 48 Zhao BJ, Wang L, Dai L, Cui GH, Zhou HZ, Kumar RV. Direct electrolytic preparation of cerium/nickel hydrogen storage alloy powder in molten salt. *J Alloy Compd*, 2009, 468: 379–385
- 49 Zhao BJ, Lu XG, Zhong QD, Li CH, Chen SL. Direct electrochemical preparation of CeNi₅ and La_xCe_{1-x}Ni₅ alloys from mixed oxides by SOM process. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 2996–3001
- 50 陈朝轶, 鲁雄刚, 李谦, 程红伟. 利用 SOM 法制备金属钽. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(11): 1191–1195
- 51 Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Sm-Ni alloy films in a molten LiCl-KCl-SmCl₃ system. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 2537–2544
- 52 Iida T, Nohira T, Ito Y. RBS analysis of Sm-Ni alloy films prepared by molten salt electrochemical process. *J Alloy Compd*, 2005, 386: 207–210
- 53 刘冠昆, 童叶翔, 洪惠婵, 陈胜洋, 甘罗. 氯化物熔体中电解制备 Dy-Cu 中间合金的研究. 金属学报, 1996, 32(12): 1252–1257
- 54 Su YZ, Yang QQ, Liu GK. Electrochemical formation of holmium-copper alloys on copper cathode in molten KCl-HoCl₃. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16: 1213–1217
- 55 刘冠昆, 童叶翔, 洪惠婵, 杨绮琴, 陈胜阳. 氯化物熔体中镱铜中间合金的形成和电解制备. 中国有色金属学报, 1998, 8(4): 663–667
- 56 孟健, 张洪杰, 张德平, 房大庆, 吴耀明, 唐定骧, 申家成, 杜海. 用高含水料电解制备稀土-镁中间合金的方法: 中国专利, 200510119121.9, 2006-09-27
- 57 吴志坚, 孙庆国, 马海州, 火焱, 李权, 周园, 叶秀深, 王世栋, 葛飞, 韩继龙, 都永生, 年洪恩, 任秀峰, 王宏宾, 张洪杰, 孟健, 牛晓东, 彭秋明, 王鸿燕, 杜海, 唐定骧, 鲁化一, 赵连山. 用含水氯化物电解制备镁稀土合金的熔盐电解质组成: 中国专利, 201110140776.X, 2011-10-19
- 58 孟健, 张洪杰, 张德平, 房大庆, 吴耀明, 唐定骧, 申家成, 杜海. 用高含水料电解制备富镧混合稀土-镁中间合金的方法: 中国专利, 200910002727.2, 2009-06-17
- 59 吴志坚, 孙庆国, 李权, 火焱. 熔盐电解法制备镁稀土合金的方法: 中国专利, 200910117404.8, 2009-12-30
- 60 Meng J, Fang DQ, Zhang DP, Shen JC, Tang DX, Zhang HJ. Method for producing a magnesium-lanthanum praseodymium cerium intermediate alloy: US patent, 7744814 B2, 2010-06-29
- 61 郭敏, 李权, 刘海宁, 叶秀深, 卿彬菊, 葛飞, 吴志坚. 盐湖镁资源的开发和利用. 化学进展, 2009, 21(11): 2358–2364

Research progress in the preparation of rare earth alloys by molten salt electrolysis method

GUO Tan^{1,2}, WANG ShiDong^{1,2}, YE XiuShen¹, LI Quan¹, LIU HaiNing¹,
GUO Min¹, WU ZhiJian^{1*}

1 Key Laboratory of Salt Lake Resources and Chemistry, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: zjwu@isl.ac.cn)

Abstract: Rare earth alloys can be prepared through the methods of melting, metallothermic reduction, and molten salt electrolysis. Compared to the former two methods, the molten salt electrolysis method has several advantages: the production cost is lower, the composition of the rare earth alloys is uniform and easy control, and the quality of the rare earth alloys is good. The rare earth alloys can be prepared easily and continuously on industrial scale. In this paper, the research progress in the molten salt electrolysis preparation of the rare earth alloys of magnesium, aluminum, iron, cobalt, nickel, and copper is reviewed by considering the rare earth alloy applications in structural, magnetic, and hydrogen storage materials. The prospects of the related research works are discussed.

Keywords: rare earth alloy, molten salt electrolysis, co-electrodeposition