在LiCl熔盐中直接电还原制备钕硅合金

宋文杰^{1,2}, 钟宇科², 王宏青^{1*}, 石伟群^{2*}

1. 南华大学化学化工学院, 衡阳 421001

2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: hqwang2001cn@126.com; shiwq@ihep.ac.cn

收稿日期: 2019-09-26; 接受日期: 2019-12-03; 网络版发表日期: 2020-03-03

国家自然科学基金(编号: 21790373, 51604252)资助项目

摘要 在973 K熔融LiCl盐中, 利用恒电压直接电还原Nd₂O₃-SiO₂与Nd₂O₃-Si两种混合氧化物, 成功制备出钕硅合金. 使用金属孔洞电极, 通过循环伏安法结合不同条件下电解产物的X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱仪(EDS)分析研究了其还原机理. 结果发现, Nd₂O₃-SiO₂的还原过程分二步进行: 首先SiO₂还原为单质硅, 然后Nd₂O₃被还原同时形成钕硅合金. 此外, 还研究了电解电压对电解过程的影响. 结果发现, 还原速率随着电解电压的增加而增加, 氧化物中硅的原子含量为50%左右时, 容易还原得到较纯的合金. 据了解这是首次运用直接电解还原氧化物的方法得到钕硅合金.

关键词 电还原, FFC流程, LiCl熔盐, 钕硅合金

1 引言

稀土资源作为重要的国家战略资源, 在磁性材料^[1~3]、发光材料^[4,5]、可充电电池^[6,7]、核能^[8]等领域发挥着重要作用. 电动汽车、风力涡轮机和紧凑型荧光灯的普及, 导致稀土的需求及价格上升. 美国能源部指出最关键的5种稀土元素是钕(Nd)、铕(Eu)、铽(Tb)、镝(Dy)和钇(Y)^[9]. 由于对Nd-Fe-B永磁体的需求日益增长, Nd作为稀土中较具代表性的元素受到了广泛关注. 中国虽然是一个稀土大国, 但对稀土资源的需求也日益增加, 传统的稀土冶炼方式存在工艺复杂、成本过高等问题, 限制了稀土金属的应用发展. 熔盐法制备金属具有工艺流程简单、自动化程度高、产品质量高、金属回收率高等优点, 研究者将较

多目光投向熔盐法制备金属. 与CaCl₂体系相比, LiCl体系具有操作温度更低、电化学窗口更宽的优点, 并且对氧离子具有较好的溶解度, 成为一种直接氧化物还原的优质介质^[10,11].

2000年, Chen等^[12,13]基于熔盐电解提出了FFC流程, 在高温熔盐中, 将固体氧化物放在阴极, 直接电解还原制备其金属单质或合金的新思路. 该方法具有工艺简单、能耗低、污染小的特点, 引起了国内外学者的广泛关注^[12~15]. 但是稀土氧化物由于较高的理论分解电压和热力学稳定性以及对氧较强的亲和能力, 难以采用电脱氧方式还原^[13,16]. 根据之前的报道, Fransaer等^[17]在CaCl₂熔盐中将Nd₂O₃转换为NdOCl再进行电解还原, 或通过共还原方式得到NdCo₅^[18]、NdNi₅^[19,20]、TbNi₅^[21]等稀土合金.

引用格式: Song WJ, Zhong YK, Wan HQ, Shi WQ. Preparation of Nd-Si alloy by direct electroreduction of solid oxides in molten LiCl. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 377-383, doi: 10.1360/SSC-2019-0122

Si元素作为地壳中第二丰富的元素, 其氧化物 SiO_2 广泛存在于自然界中并极易获得. 高纯的单晶硅由于在半导体产业及光伏产业中的应用一直备受关注, 将 SiO_2 还原为Si也引起了研究者广泛的兴趣^[22-27]. 用廉价易得的二氧化硅与较难还原的稀土氧化物共还原得到其合金是十分有意义的研究. 因为镧系元素良好的热磁性质, Nd-Si合金以及其他镧系与硅的合金在磁致冷领域作为中间材料具有一定的潜在应用前景^[28-30]. 本课题组在973 K的LiCl熔盐体系中, 通过直接电解还原 Nd_2O_3 - SiO_2 混合氧化物制备了钕硅合金, 并探究了其还原过程与机理, 然后对电解实验进行了优化. 后续借助X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱仪(EDS)等手段对相关的沉积物进行成分和形貌表征. 这也是目前首次用二氧化硅来与稀土氧化物共还原形成合金.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

LiCl ($\geq 90\%$, 国药集团化学试剂有限公司, 中国); SiO_2 ($\geq 99.9\%$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 中国); Nd_2O_3 ($\geq 99.9\%$, 中国科学院高能物理研究所, 中国).

电化学工作站(Autolab PGSTAT302N, Metrohm, 瑞士); SEM (Hitachi S-4800, 日本); EDS (GENESIS 2000, 以色列); XRD (D8 Advance, Bruker, 瑞士).

2.2 材料准备与实验预处理

在实验前, 通过进行一系列的预处理去除LiCl中的水、氧和其他杂质. 首先, LiCl在 150°C 的真空干燥箱中烘干48 h, 进行初步脱水. 然后将LiCl转移到手套箱中的电阻炉中, 升温至 700°C 使LiCl熔化, 一段时间后冷却至室温. 重复上述步骤数次, 以进一步除去水和氧气. 在正式实验开始之前, 用泡沫镍阴极和石墨阳极, 在2.8 V的恒定电压下, 预电解12 h.

分别称取摩尔比为1:2的 Nd_2O_3 和 SiO_2 , 将混合粉末在球磨容器中充分研磨3 h. 为了增强氧化物颗粒的黏结性, 加入一定量的聚乙烯醇缩丁醛(PVB, 1 wt%)作为黏合剂. 然后将混合物(约0.3 g)置于10 MPa的液压机中压片3 min以制备氧化物片. 然后在 1100°C 下烧结3 h (可加热速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的可编程电

炉)以确保一定的机械强度. 仿照上述步骤制备摩尔比为1:1的 Nd_2O_3 和Si的氧化物片. 以上步骤基于参考文献^[19,31,32].

2.3 循环伏安测试

所有实验程序均在手套箱中进行, 其中氧气和水的浓度控制在不超过0.5 ppm. 通过手套箱上镶嵌的指定可编程电炉保持实验温度. 使用三电极体系对氧化物粉末进行循环伏安(CV)测试. 将氧化物粉末填充到钼金属孔洞电极(MCE)中作为工作电极(WE)^[33], 以石墨棒为对电极, 铂丝为准参比电极, 进行循环伏安测试.

2.4 恒电压电解

将烧制好的混合氧化物片(图1(c))用打磨好的不锈钢网兜(图1(d))包裹并用Mo丝连接(图1(e)), 用包裹好的混合氧化物片作为阴极, 打磨好的碳棒作为阳极. 根据之前的文献经验^[17-20], 在两极之间分别施加3.4~2.0 V的恒电压, 并在恒电压下电解不同的时间. 在电解完后将电解产物从熔盐中提出, 使用去离子水和无水乙醇对产物表面进行清洗以去除产物中掺杂的熔盐. 利用XRD分析产品组成, 在XRD表征前对样品进行超声处理使其成为较为均匀的分散液, 再进行抽滤及表征, 所得结果为样品的整体还原情况. SEM-EDS表征产品形貌和组分. 实验装置如图1所示.

图1 (a) 电解装置; (b) 循环伏安测试装置; (c) 混合氧化物片; (d) 不锈钢网兜; (e) 包裹后的氧化物片(网络版彩图)

Figure 1 (a) Electrolytic device; (b) CV testing device; (c) mixed oxide pellet; (d) stainless steel net pocket; (e) oxide pellet after wrapping (color online).

3 结果与讨论

3.1 理论分析

为了从理论上分析 Nd_2O_3 - SiO_2 在 LiCl 熔盐中共还原的可行性, 使用HSC 6.0软件计算了温度为973 K时, 可能发生的分解反应的理论分解电压. 计算结果如表1所示.

从表1计算的理论分解电压可知, 973 K条件下, Nd_2O_3 还原成Nd和 SiO_2 还原成Si均可在 LiCl 体系中进行, 而且不会引起 LiCl 的分解. 但与 Nd_2O_3 相比, SiO_2 更容易被还原. 因此, 可以预期的是硅的加入能提高混合物的导电性, 从而促进 Nd_2O_3 的还原.

3.2 循环伏安分析

为了探究在 LiCl 熔盐体系中 Nd_2O_3 - SiO_2 的还原机理, 将摩尔比为1:2的氧化物粉末, 装载入钼金属孔洞电极中作为工作电极, 铂丝作为准参比电极, 石墨棒作为对电极. 详细结果如图2所示. 图2显示了典型的粉末修饰电极的循环伏安图, 所有曲线均在第一圈获得. 在空白的金属孔洞电极的CVs上, 可以清楚地观察到金属锂的沉积(峰值M/M'). 由图2(a)可知, Nd_2O_3 粉末修饰的金属孔洞电极的CV曲线和基线基本相同, 只有一对氧化还原峰, 对应于锂的沉积与氧化. 没有钕的还原峰被观察到, 这可能是因为 Nd_2O_3 具有较高的热力学稳定性和较差的导电性^[18~20]. 从 SiO_2 的CVs曲线(图2(b))发现, SiO_2 通过一步电子转移被还原成单质硅(峰A)^[24,34,35], 而B/B', C/C', D/D'则分别对应Si-Li形成不同种类的合金^[36,37]. 图2(c)为 SiO_2 - Nd_2O_3 混合氧化物粉末的CVs, 在C峰旁的0.16 V处出现一个新的较小的还原峰E, 在0.17 V处是与之对应的氧化峰E'. 通过与图2(b)对比, 新出现的峰E/E'所对应的峰为Nd-Si的合金峰.

表 1 973 K的 LiCl 熔盐中, 可能发生的分解反应的吉布斯自由能和理论分解电压

Table 1 Standard Gibbs free energies of formation and theoretical decomposition voltage of possible reactions at 973 K in LiCl molten salt

分解反应	吉布斯自由能 ΔG_f° (kJ)	理论分解电压 (V)
$\text{SiO}_2=\text{Si}+\text{O}_2(\text{g})$	735.000	1.90
$\text{Nd}_2\text{O}_3=2\text{Nd}+1.5\text{O}_2(\text{g})$	1532.671	2.65
$\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2=2\text{Nd}+\text{Si}+2.5\text{O}_2(\text{g})$	2267.671	2.35
$\text{LiCl}=\text{Li}(\text{l})+0.5\text{Cl}_2(\text{g})$	333.707	3.46

图 2 973 K时 LiCl 熔盐中钼金属孔洞电极的CV曲线. (a) Nd_2O_3 , (b) SiO_2 , (c) Nd_2O_3 - SiO_2 修饰的钼金属孔洞电极 (扫描速度: 50 mV/s) (网络版彩图)

Figure 2 CV curves of MCE of Nd_2O_3 (a), SiO_2 (b), and Nd_2O_3 - SiO_2 (c) modified electrodes in molten LiCl at 973 K. Scan rate: 50 mV/s (color online).

通过循环伏安曲线能够初步判断在973 K的 LiCl 熔盐中, 在锂的析出电位之前能够得到Nd-Si的合金, 这与下面的恒电位电解氧化物的结果吻合.

3.3 直接电解还原 Nd_2O_3 - SiO_2 混合氧化物

采用两电极体系对 Nd_2O_3 - SiO_2 混合氧化物片进行恒电压电解. 基于上述的吉布斯自由能的理论分析以及循环伏安的研究结果, Nd_2O_3 - SiO_2 混合氧化物从理论上能够通过两电极体系直接电解还原成Nd-Si合金. 将制备好的氧化物片包裹在不锈钢网兜中作阴极, 用光谱纯的石墨棒作阳极, 采用两电极体系直接电解还原混合氧化物制备相应的合金. 考虑到欧姆压降以及 Nd_2O_3 、 SiO_2 、 LiCl 的理论分解电压, 再结合文献的经验选用2.0~3.4 V作为电解电压研究共还原过程^[17~20]. 为了使氧化物片能够尽可能地充分还原, 在研究电压对氧化物还原的影响时, 统一电解14 h.

图3(a)为不同电压下的电解时间与电流关系曲线. 由图可见, 在电压高于2.8 V时电流曲线的走势大概分为三个过程: 首先电流随时间迅速减小并达到最小值, 意味着电解槽达到平衡^[38], 随后电流在一段时间内上升, 这与三相界面过程有关^[39]; 随着三相界面还原过程从外向内进行, 离子的扩散逐渐变得困难, 电流逐步下降到一定程度后保持平衡. 相应的电解电压越高时, 电解的电流越大, 还原速率越快. 而当电压低于

图3 973 K条件下的LiCl熔盐中, 不同电压下电解混合 Nd_2O_3 - SiO_2 氧化物片的电流-时间曲线(a), 及电解产物的XRD结果(b); 3.4 V电压下, 电解不同时间的电流-时间曲线(c)与XRD结果(d) (网络版彩图)

Figure 3 (a) Current-time curves of electrolysis of Nd_2O_3 - SiO_2 pellets with different voltages, and (b) the corresponding XRD results. (c) Current-time curves of electrolysis of Nd_2O_3 - SiO_2 pellets at 3.4 V for different times, and (d) the corresponding XRD results (color online).

2.6 V时因为还原无法进行, 所以电流曲线只有第一个过程. 图3(b)所示为不同电解电压下电解产物的XRD表征结果. 由图可知, 当电解电压小于2.8 V时, Nd_2O_3 不会被还原, 无钕硅的合金峰被观察到. 当电解电压为2.0和2.4 V时样品的主体构成依然为由原料烧结产生的 $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷相, 并伴随不同的 SiO_2 还原中间体. 随着电压的升高, 在2.6 V时整个体系团聚成为更大的 $\text{LiNd}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ 中间体, 并有部分还原的Si, 但是并未观测到有Nd的还原. 当电解电压为2.8 V时, 中间体分解, 留下了极强的 Nd_2O_3 的尖峰, 并有较小的合金峰出现. 可以认为此时体系中的 Nd_2O_3 开始被还原并与Si形成合金, 这与之之前 Nd_2O_3 (2.65 V)的理论分解电压计算结果相吻合. 并且随着电解电压的升高, 还原效果的提升是显著的; XRD结果表明, 3.4与3.2 V的还原效果存在较大差距, 当电解电压为3.4 V时混合氧化物已经还原成较纯相的Nd-Si合金, 而3.2 V时主要还是未被还原的 Nd_2O_3 . 但是这种通过增大电压改善还原效果的方式存在一定上限. 如果将电压继续提高到3.6 V时, 电解电压接近于LiCl的理论分解电压, 此时将造成熔盐电解质分解析锂, 并伴随着阳极石墨棒的严重腐

蚀^[31,32].

用交流阻抗法测得973 K下两电极的电阻为0.45 Ω , 与参考文献基本一致^[12]. 3.4 V下的电解电流大概在0.1 A左右, 因此欧姆电压损失($\text{IR降} = \text{电流} \times \text{电阻}$)为0.045 V, 与3.4 V相比可以忽略不计. 选择3.4 V的电压电解不同时间, 观察混合氧化物在还原过程中的中间变化情况. 图3(c)为恒电压3.4 V下, 电解不同时间的电流-时间曲线, 图3(d)对应其电解产品的XRD结果. 由图可知, 在3.4 V电压下电解1 h时, $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 陶瓷体分解, 产物主要为两种氧化物: Nd_2O_3 与 SiO_2 , 样品中有少量合金产生, 氧化物开始分解还原. 随着还原时间的延长, 还原程度增加. 当还原时间达到6 h时产品中的氧化物基本消失, 主要成分是NdSi和NdSi₂两种合金. 随着电解时间增加到12 h, 图谱中的NdSi₂相基本消失; 电解时间增加到14 h时, 产品为较纯的NdSi. 这可能是因为与 Nd_2O_3 相比, SiO_2 的热力学稳定性和理论分解电压更低, SiO_2 先还原成Si. 然后 Nd_2O_3 在硅单质上欠电位沉积形成钕硅合金. 最初 Nd_2O_3 还原过程中周围有足量的Si, Nd_2O_3 在Si上还原沉积形成富Si相的金属间化合物. 随着电解时间的延长, Nd_2O_3 还原程度增大,

产物最终转化为较纯的NdSi相. 此外, 在相同条件下电解不同比例的硅钨氧化物时, 发现产品中最终的主要成分为1:1的NdSi相, 可能是在该条件下NdSi相的热力学稳定性更好.

3.4 直接电解还原Nd₂O₃-Si混合氧化物

为了提高氧化物片的导电性, 提高氧化物的还原速率, 在氧化钕中加入单质硅, 采用两电极体系对Nd₂O₃-Si混合氧化物片进行恒压电解. 考虑到欧姆压降以及Nd₂O₃、LiCl的理论分解电压, 并基于上述实验步骤及结果选用电解电压为2.6~3.4 V, 研究其共还原过程. 为了使氧化物尽可能地充分还原, 在研究不同电压下氧化物的还原情况时统一电解14 h.

图4(a)显示的是电解电压为2.6~3.4 V的电流时间曲线. 与电压高于2.8 V时Nd₂O₃-SiO₂体系的过程一致, 曲线呈现三段式过程, 但整个还原过程更为迅速. 与Nd₂O₃-SiO₂体系相比, 相同电压下的电解产物也有所差异. 从图4(b)中可以发现, 当电解电压小于3.4 V电压时, 电解产物中都有大量的NdOCl生成. 这是因为电解电压低时, 还原反应的动力学较慢, 或者还原电压不足, 大量的Nd₂O₃在熔盐中转换为NdOCl^[40]. 但混

合氧化物Nd₂O₃-SiO₂在高温下容易形成Nd₂Si₂O₇陶瓷相, 所以这种过程不易发生. 当电解电压为3.2 V时, 由于部分NdOCl没有被还原, 所以得到的产物为富硅相的NdSi_{1.6}合金. 这与电解电压为3.4 V的中间过程一致(图4(d)), 在电解3 h后, 产物中除了部分未还原的Nd₂O₃, 基本转化为Nd-Si合金并主要以富硅相的NdSi₂合金存在. 而且由于电压足够大, 3.4 V电解过程中并没有氯化物生成. 对比不同时间的产物发现, Nd₂O₃-Si混合物的还原速率明显快于Nd₂O₃-SiO₂混合物, 并且Nd₂O₃-Si体系印证了Nd₂O₃-SiO₂体系的还原过程以及不同Nd-Si合金的形成过程.

3.5 SEM-EDS分析

图5(a)显示了烧结后的Nd₂O₃-SiO₂混合氧化物片的SEM图, 恒压3.4 V还原后的SEM-EDS表征结果如图5(b, c)所示. 图5(d)显示了烧结后的Nd₂O₃-Si混合氧化物片的SEM图, 恒压3.4 V还原后的SEM-EDS表征结果如图5(e, f)所示. 图5(a)中的Nd₂O₃-SiO₂烧结产物呈现出较为均匀的状态, 这是因为Nd₂O₃-SiO₂在高温烧结后两相结合转化为Nd₂Si₂O₇陶瓷相. 与之相比, 从图5(d)可以看到, 在还原之前样品表现出两种大小不

图4 973 K条件下的LiCl熔盐中, 不同电压下电解混合Nd₂O₃-Si氧化物片的电流-时间曲线(a), 与电解产物的XRD结果(b); 3.4 V电压下, 电解不同时间的电流-时间曲线(c)与XRD结果(d) (网络版彩图)

Figure 4 Current-time curves of electrolysis of Nd₂O₃-Si pellets with different voltages (a), and the corresponding XRD results (b). Current-time curves of electrolysis of Nd₂O₃-Si pellets at 3.4 V for different times (c), and the corresponding XRD results (d) (color online).

图 5 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系的SEM-EDS结果: (a) 还原前; (b) 3.4 V 还原14 h后; (c) 还原后的EDS结果. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 体系的SEM-EDS结果: (d) 还原前; (e) 3.4 V还原14 h后; (f) 还原后的EDS结果. 电解前后产品的照片如插图所示(网络版彩图)

Figure 5 SEM images of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pellets before (a) and after (b) constant cell voltage electrolysis at 3.4 V for 14 h and the corresponding EDS results (c). SEM images of $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}$ pellets before (d) and after (e) constant cell voltage electrolysis at 3.4 V for 14 h, and the corresponding EDS results (f). The photographs of the pellets before and after electrolysis are shown in the inset (color online).

一的混合块状颗粒物, 因为在烧结过程中 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 不能形成陶瓷相, 其两相单独存在. 而经过长时间电解后, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 体系产物如图5(e)所示呈现出一种疏松的珊瑚状结构. 相似的, 图5(b)展示的是还原后的 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系,

可以看到由于脱氧产生的空隙, 氧化物片在还原后变得疏松. 而还原前后颗粒大小的变化可能是由于氧的脱去造成. 从EDS结果来看, 在3.4 V电压下还原14 h后的两种混合氧化物片都没有明显的氧元素存在, 仅存在Nd、Si两种元素, 说明还原的程度较为彻底.

4 结论

在973 K的LiCl熔盐中采用直接电化学还原法, 通过恒电压电解还原 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Si}$ 的混合氧化物, 成功制备出钕硅合金. $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 的直接电还原过程分二步进行: 首先 SiO_2 还原为单质硅, 然后 Nd_2O_3 在生成的单质硅上欠电位沉积形成钕硅合金. 与还原 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 对比, 发现在氧化物中加入硅单质可以提高氧化物的还原速率. NdSi合金是硅钕合金中较易通过电还原氧化物得到的合金. 本研究首次通过氧化物还原的方法制备了钕硅合金, 为这种具有一定潜在应用前景的合金提供了简便的制备方法, 同时对其他稀土与硅合金的制备也具有参考意义.

参考文献

- Gschneidner Jr KA, Pecharsky VK, Tsokol AO. *Rep Prog Phys*, 2005, 68: 1479–1539
- Gutfleisch O, Willard MA, Brück E, Chen CH, Sankar SG, Liu JP. *Adv Mater*, 2011, 23: 821–842
- Sagawa M, Fujimura S, Togawa N, Yamamoto H, Matsuura Y. *J Appl Phys*, 1984, 55: 2083–2087
- Binnemans K. *Chem Rev*, 2009, 109: 4283–4374
- Eliseeva SV, Bünzli JCG. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 189–227
- Iqbal MJ, Ahmad Z. *J Power Sources*, 2008, 179: 763–769
- Singhal R, Das SR, Tomar MS, Ovideo O, Nieto S, Melgarejo RE, Katiyar RS. *J Power Sources*, 2007, 164: 857–861
- Luo LX, Liu YL, Liu N, Liu K, Pang JW, Yuan LY, Chai ZF, Shi WQ. *Sci China Chem*, 2017, 60: 813–821
- Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A, Buchert M. *J Clean Prod*, 2013, 51: 1–22
- Sakamura Y. *J Nucl Mater*, 2011, 412: 177–183
- Merwin A, Williamson MA, Willit JL, Chidambaram D. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: H5236–H5246
- Chen GZ, Fray DJ, Farthing TW. *Nature*, 2000, 407: 361–364
- Wang D, Jin X, Chen GZ. *Annu Rep Prog Chem Sect C-Phys Chem*, 2008, 104: 189
- Xiao W, Wang D. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3215–3228
- Abdelkader AM, Kilby KT, Cox A, Fray DJ. *Chem Rev*, 2013, 113: 2863–2886
- Gupta CK, Krishnamurthy N. *Min Metallurgy Exploration*, 2013, 30: 38–44
- Song J, Guo M, Mukherjee A, Blanpain B, Fransaer J. *Electrochim Acta*, 2017, 257: 465–472
- Abdelkader AM, Hyslop DJS, Cox A, Fray DJ. *J Mater Chem*, 2010, 20: 6039–6049
- Lee MW, Choi EY, Jeon SC, Lee J, Park SB, Paek S, Simpson MF, Jeong SM. *Electrochem Commun*, 2016, 72: 23–26
- Ji HS, Ryu HY, Choi EY, Cho SW, Simpson MF, Jeong SM. *J Ind Eng Chem*, 2015, 24: 259–265

- 21 Qiu G, Wang D, Jin X, Chen GZ. *Electrochim Acta*, 2006, 51: 5785–5793
- 22 Nohira T, Yasuda K, Ito Y. *Nat Mater*, 2003, 2: 397–401
- 23 Dong Y, Slade T, Stolt MJ, Li L, Girard SN, Mai L, Jin S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14453–14457
- 24 Yasuda K, Nohira T, Hagiwara R, Ogata YH. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: E95
- 25 Islam MM, Abdellaoui I, Moslah C, Sakurai T, Ksibi M, Hamzaoui S, Akimoto K. *Thin Solid Films*, 2018, 654: 1–10
- 26 Lee SC, Hur JM, Seo CS. *J Ind Eng Chem*, 2008, 14: 651–654
- 27 Ma Y, Ido A, Yasuda K, Hagiwara R, Homma T, Nohira T. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D162–D167
- 28 Shen BG, Sun JR, Hu FX, Zhang HW, Cheng ZH. *Adv Mater*, 2009, 21: 4545–4564
- 29 Zhang QM, Gao RL, Cui L, Wang LC, Fu CL, Xu ZY, Mo ZJ, Cai W, Chen G, Deng XL. *Physica B-Condensed Matter*, 2015, 456: 258–260
- 30 Masrour R, Jabar A. *J Comput Electron*, 2016, 15: 749–755
- 31 Zhong YK, Liu K, Liu YL, Lu YX, Yin TQ, Wang L, Chai Z, Shi WQ. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D276–D282
- 32 Ping X, Liu K, Liu Y, Yuan L, Yao B, Zhao X, Chai Z, Shi W. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: D888–D894
- 33 Qiu G, Ma M, Wang D, Jin X, Hu X, Chen GZ. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: E328
- 34 J Li, Ren H, Guo F, Lu J, Li J, Yang Y. *Russ J Non-ferrous Met*, 2018, 59: 486–492
- 35 Xie H, Zhao H, Liao J, Yin H, Bard AJ. *Electrochim Acta*, 2018, 269: 610–616
- 36 Yasuda K, Nohira T, Ogata YH, Ito Y. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: D208
- 37 Amezawa K, Naoichi Y, Yoichi T, Yasuhiko I. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1986–1993
- 38 Dai L, Wang S, Li Y, Wang L, Shao G. *Trans Non-ferrous Met Soc China*, 2012, 22: 2007–2013
- 39 Chen GZ, Gordo E, Fray DJ. *Metall Mater Trans B*, 2004, 35: 223–233
- 40 Mukherjee A, Van Dyck J, Blanpain B, Guo M. *J Mater Sci*, 2017, 52: 1717–1726

Preparation of Nd-Si alloy by direct electroreduction of solid oxides in molten LiCl

Wen-Jie Song^{1,2}, Yu-Ke Zhong², Hong-Qing Wang^{1*}, Wei-Qun Shi^{2*}

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

² Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: hqwang2001cn@126.com; shiwq@ihep.ac.cn)

Abstract: In molten LiCl salt at 973 K, Nd-Si alloy was successfully prepared by direct electro reduction of a mixed oxide of Nd₂O₃-SiO₂ or Nd₂O₃-Si at a constant potential. The reduction mechanism was studied by CV through metal cavity electrode in conjunction with XRD, SEM and EDS results of the electrolytic products under different conditions. It was found that the reduction process of Nd₂O₃-SiO₂ was carried out in two steps. First, SiO₂ was reduced to elemental silicon, and then Nd₂O₃ was deposited on silicon to form Nd-Si alloys. In addition, the effects of the electrolysis voltage have been investigated. As a result, it was found that the reduction rate increased with the increasing of the electrolysis voltage, and it was easy to prepare pure Nd-Si alloys when the atomic content of silicon was 50% in the mixed oxides. This work first reported the preparation of Nd-Si alloy by direct electroreduction of its oxides.

Keywords: electroreduction, FFC process, LiCl molten salt, Nd-Si alloy

doi: [10.1360/SSC-2019-0122](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0122)