

熔盐电解法制备 Sm 合金的研究进展

康 佳, 刘玉宝, 于 兵, 黄海涛, 张全军, 闫奇操

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 内蒙古 包头 014030)

摘 要: 稀土钐(Sm)是变价稀土元素, 因此 Sm 合金具有独有的特性, 使其成为一种极具潜力的功能材料, 常被应用于稀土永磁、储氢、发光以及航空航天等领域。系统地比较了现阶段制备 Sm 合金方法的优缺点, 其中熔盐电解法制备 Sm 合金具有产物更加纯净、低成本、连续作业等优点, 成为近期学者的研究热点。然后, 重点阐述了熔盐电解法制备 Sm-Al、Sm-Cu、Sm-Co、Sm-Ni 和 Sm-Fe 合金的最新研究进展及存在的问题, 介绍了 Sm 离子在熔盐中的电化学行为及 Sm 合金在阴极上的生成规律, 并提出了熔盐电解法制备 Sm 合金进一步向产业化方面发展的重点研究方向。

关键词: 熔盐电解法; Sm 合金; 稀土; 电化学行为; 生成规律

中图分类号: TF111; TG146. 45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)02-0148-08

引用格式: 康佳, 刘玉宝, 于兵, 等. 熔盐电解法制备 Sm 合金的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(2): 148-155.

KANG J, LIU Y B, YU B, *et al.* Research Progress on Preparation of Sm Alloy by Molten Salt Electrolysis[J]. Materials China, 2022, 41(2): 148-155.

Research Progress on Preparation of Sm Alloy by Molten Salt Electrolysis

KANG Jia, LIU Yubao, YU Bing, HUANG Haitao, ZHANG Quanjun, YAN Qicao

(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,
Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: Samarium alloy is considered to be a potential function material, which has changeable electrovalence character, is widely used as permanent-magnetic, hydrogen-storage, luminescent and aerospace materials. In this paper, the advantages and disadvantages of the current methods for preparing Sm alloys were systematically compared. In contrast, the molten salt electrolysis preparation has the advantages of purer products, low cost, and continuous operation, which makes this method a research hotspot in current research. The latest research progress and existing problems on the preparation of Sm-Al, Sm-Cu, Sm-Co, Sm-Ni and Sm-Fe alloys by molten salt electrolysis were emphatically described, and the electrochemical behaviors of Sm^{3+} in molten salt and the formation rule of Sm alloy on the cathode were introduced. The direction of further industrialization of Sm alloy prepared by molten salt electrolysis was also put forward.

Key words: molten salt electrolysis; Sm alloy; rare earth; electrochemical behavior; formation rule

1 前 言

稀土钐(Sm)合金是一种极具潜力的功能材料^[1-3], 具有优良的磁性能、储氢性能以及发光性能, 被广泛应

用于稀土永磁材料、储氢材料、发光材料以及激光材料等领域, 拥有广阔的发展前景^[4-6]。我国拥有丰富的稀土 Sm 资源, 主要集中在内蒙古白云鄂博稀土矿、山东微山稀土矿等, 同时我国在 Sm 矿开采方面占据世界领先地位^[7]。当今, 制备 Sm 合金的主要方法有熔炼法^[8, 9]、还原扩散法^[10-12]以及机械合金化法^[13-15]等, 这些方法在一定条件下能够满足制备特定 Sm 合金的要求, 然而这些方法都有一定的缺陷, 采用熔炼法制备 Sm 合金过程中, 由于 Sm 金属的熔点和沸点低, 使目标合金成分的稳定性难以保证; 还原扩散法制备 Sm 合金会产生 CaO 等还原产物, 需要使用水洗等方法去除, 制备过程繁琐、合金产物易被污染; 采用机械合金化法制备 Sm

收稿日期: 2020-07-30 修回日期: 2020-11-18

基金项目: 内蒙古自治区应用技术与开发资金项目(201802009); 北方稀土科技开发项目(2020H2179); 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室自主课题项目(2018Z2002, 2019Z2055, 2020Z2132)

第一作者: 康 佳, 女, 1993 生, 工程师

通讯作者: 闫奇操, 男, 1985 生, 工程师,

Email: yanqicaobire@126.com

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674-3962. 202007040

合金的过程中, 由于 Sm 金属的饱和蒸气压过高, 金属损失严重, 导致产生成分偏析、反应速率偏低、杂质偏高等问题。熔盐电解法是一种传统的制备稀土单质及其合金的方法, 由于该方法将还原反应与氧化反应分开进行, 为生成更加纯净的产物提供了基础条件^[16-18]; 其以价格低廉的氯化物、氧化物为原料来降低成本^[19, 20], 可以连续加料作业提高生产效率; 同时具备将稀土合金膜沉积在不同表面形状电极的能力^[21, 22], 因此熔盐电解法制备 Sm 合金是一种极具潜力的方法。本文在阐述熔盐电解法制备合金基本原理的基础上, 重点总结了熔盐电解法制备 Sm-Al、Sm-Cu、Sm-Co、Sm-Ni 和 Sm-Fe 合金的研究进展。然而, 前人研究发现 Sm^{3+} 在电解过程中会先被还原为 Sm^{2+} , Sm 金属在熔盐中无法单独沉积, 而需要借助活性阴极或诱导共沉积的方法, 与其它金属共同生成 Sm 合金; 同时由于 Sm 离子的变价特性, 所以在熔盐电解法制备 Sm 合金过程中的电流效率和金属收得率很难得到保证。最后, 系统分析了熔盐电解法制备 Sm 合金过程中存在的主要问题和解决办法, 并总结和展望了其研究成果及未来发展趋势, 对今后熔盐电解法制备 Sm 合金的研究工作起到了一定的启示作用。

2 熔盐电解法制备稀土合金的概述

熔盐电解法广泛应用于稀土金属(镧 La, 铈 Ce, 镨 Pr, 钕 Nd 等)及其合金(Pr-Nd、Y-Ni、Y-Mg 以及 Yb-Fe 等)的制备领域^[23-31]。按照不同的熔盐体系划分, 制备稀土合金一般在氯化物体系以及氟化物-氧化物体系中进行。

氯化物体系一般用于制备低熔点的稀土合金, 由于以价格低廉的氯化物稀土(氯化物稀土制备工序在氟化物、氧化物之前)作为原料, 且操作温度较低, 使熔盐电解法在成本方面占据绝对的优势, 早期在欧美国家非常盛行。1875 年, Hillebrand 等在陶瓷电解槽中制备了 La, Ce 以及 Pr-Nd 等稀土混合物^[32]; 1973 年, 德国的 Gold-Schmidt A-G 公司建成 50 000 A 工业氯化物电解槽^[33]; 1956~1964 年, 中国科学院长春应用化学研究所以及冶金部有色金属研究所在氯化物体系中制备了 La, Ce, Pr 等稀土金属^[34-36]; 1997 年, 刘冠昆等在研究氯化物体系中镧 Dy 离子的电化学行为的同时, 使用自耗铁阴极制备了 Dy-Fe 合金^[37]; 2013 年, Yasuda 等在 NaCl-KCl-DyCl₃ 体系中制备了 Dy-Ni 合金^[19]。低成本运行的同时, 一些问题也在制约着氯化物体系的发展, 如电流效率较低、原料易吸收、高温下氯化物稀土挥发速率高、原料损失严重以及需要昂贵的环保装置来处理阳极废气(氯气)等。

用氟化物-氧化物体系可以制备熔点较高的稀土合金, 由于该体系使用稀土氧化物作为原料, 阳极气体为

二氧化碳, 环保压力比氯化物体系要小得多, 因此我国制备稀土合金大多是使用氟化物-氧化物体系。早在 1902 年 Muthmann 就提出了氟化物-氧化物作为电解质的设想^[38]; 1960 年代至 1970 年代美国矿务局对氟化物-氧化物体系做了大量的研究工作, 并研究了惰性气氛下多电极熔盐电解法制备稀土合金的工艺^[39-41]; 1994 年, Murphy 等研究了在 $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 体系中电解制备稀土 Nd 过程的加料速度、极距与电流效率之间的关系, 还确定了整个过程的限制性环节是 Nd_2O_3 的溶解速度^[42]; 1998 年, Keller 等在不同电解质体系($\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NdF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaF}_2\text{-LiF-CaO-Nd}_2\text{O}_3$)中电解制备了 Nd 以及 Nd-Fe 合金, 同时在小规模电解槽(20 A)下研究了电解质的物理化学性质(氧化物及金属溶解度、熔盐的电导率和表面张力)、阳极效应与熔盐浮渣对电解过程的影响^[43]; 1980 年代, 陈文亮针对稀土氟化物-氧化物与氯化物体系的电解过程, 进行了对比实验, 着重研究了连续电解过程与产物成分的差异, 同时探讨了 CaF_2 作为电解质的可行性^[44, 45]; 1986 年, 张志宏等在稀土氟化物-氧化物中电解制备了铈镧合金, 同时对金属收得率和电流效率进行了着重研究^[46]; 2017 年, 潘平在 1123 K 下 $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-LaF}_3$ 体系中, 在惰性电极上制备了 Al-La 合金, 同时研究了 Al^{3+} 和 La^{3+} 的电化学还原行为^[47]。稀土氟化物-氧化物体系具有比氯化物体系更高的电导率和电流效率、更低的环保压力和熔盐挥发率, 然而在更高温度下作业会使周边耗材寿命降低, 稀土氟化物较氯化物价格更高, 石墨阳极作为原料参与反应, 这都增加了生产成本^[48]。

与其他方法相比, 熔盐电解法可以以更低的成本制备 Sm 合金, 而且可以使制备的 Sm 合金膜沉积在不同形状的基体上, 从而满足不同的产品需求, 因此得到越来越多研究人员的关注。

3 熔盐电解法制备 Sm 合金的研究进展

稀土 Sm 是变价稀土元素, 所以它具有一些其它稀土金属没有的特性, 被誉为“神奇的元素”。近些年, 熔盐电解法制备 Sm 合金领域蓬勃发展, 取得了不少重要的科研成果。熔盐电解法制备的 Sm 合金主要有 Sm-Mg^[49, 50]、Sm-Fe^[51-61]、Sm-Zn^[62]、Sm-Sn^[63]、Sm-Co^[64-71]、Sm-Al^[72-76]、Sm-Cu^[77-79] 以及 Sm-Ni^[80-83] 等。然而, 由于 Sm 离子带有变价特性, 导致在电解制备过程中电流效率偏低等问题仍有待解决。

3.1 熔盐电解法制备 Sm-Al 合金

2009 年, 法国学者 Massot 团队采用共沉积的方法(恒电位法)在 $\text{LiF-CaF}_2\text{-AlF}_3\text{-SmF}_3$ 体系中提取了核废料

中的 Sm, 成功制备了 Sm-Al 合金 (840 °C), 并通过热力学计算分析该过程的可行性, 使用循环伏安 (CV) 法和方波伏安 (SWV) 法确定了该过程中各个还原产物的还原电位 (如图 1 所示) [73]。2011 年, 西班牙学者 Castrillejo 等使用共沉积的方法在 LiCl-KCl-AlCl₃-SmCl₃ 体系中制备了 Sm-Al 合金 (450 °C), 在使用传统 CV 法和 SWV 法的同时, 还使用了电流回扫计时电位法和开路计时电位法来研究整个电极还原过程 [76]。2012 年, Chen 等在氟-氯化物体系 (LiCl-KCl-MgCl₂-KF) 中加入 Sm₂O₃, 使用 Al 棒作

为自耗阳极, 并成功在惰性阴极上获得了 Sm-Al 合金与 Mg-Al、Mg-Li 合金的混合物 (580 °C), 其认为 Sm-Al 合金直接与 Mg, Li 共同沉积, 在较低的能耗下获得较高 Sm 含量 (34.7%, 质量分数) 的产物 [72]。2014 年, Liu 等使用 AlCl₃ 在氯化物体系中氯化 Sm₂O₃, 再通过共沉积的方式获得了 SmAl₃ 和 SmAl₄ 合金层 (500 °C) [75]。2015 年, 张密林团队使用多种电化学测试方法, 系统地研究了活性 Al 电极上 Sm³⁺ 的电化学行为, 并通过控制电位的方法分别制备了单一相的 SmAl₂ 和 SmAl₃ 合金 (500 °C) [76]。

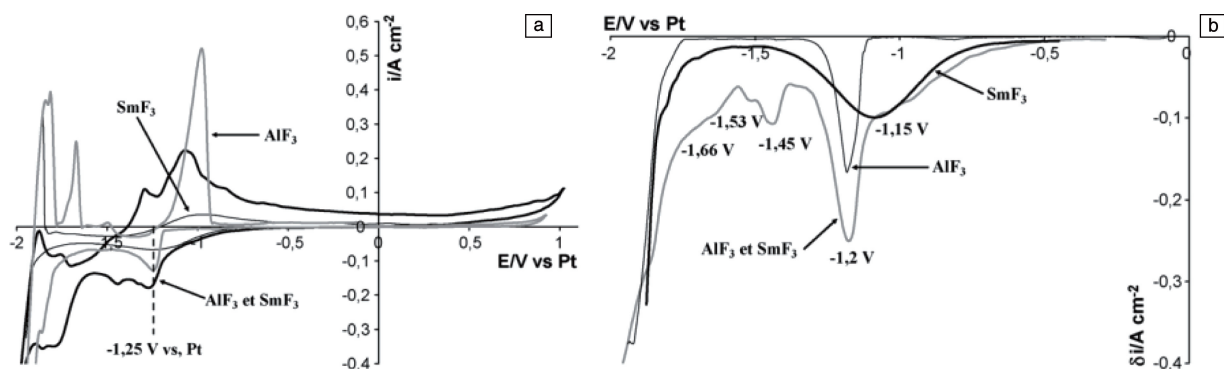


图 1 在 LiF-CaF₂-AlF₃ ($1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)-SmF₃ ($5.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) 体系中制备 Sm-Al 合金的循环伏安 (a) 及方波伏安 (b) 曲线 (其中 W 为工作电极, 玻璃碳为对电极, Pt 为准参比电极) [73]

Fig. 1 Cyclic voltammogram (a) and square wave voltammogram (b) during Sm-Al alloy preparation in the LiF-CaF₂-AlF₃-SmF₃ system (respective-ly 1.8×10^{-4} and $5.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) (working electrode; W; counter electrode; vitreous carbon; quasi-reference electrode; Pt) [73]

通过熔盐电解法制备 Sm-Al 合金, 通常采用恒电位的方法在活性 Al 阴极上或者以诱导共沉积的方式在惰性阴极上获得 Sm-Al 合金层, 同时可以通过控制电位的方式获得单一相的 Sm-Al 金属间化合物, 通过循环伏安法、方波伏安法等电化学研究手段来确定各个还原产物的还原电位, 用来解释阴极上的还原机理。研究发现, 通过调节 Al³⁺ 和 Sm³⁺ 在熔盐中的活度可以将 2 种元素的析出电位控制在同一范围内, 使 Al 与 Sm 共同析出在惰性阴极界面 [73, 76]。然而现阶段研究仅限于制备很薄的合金层, 同时需要在极高的惰性或真空气氛下进行, 很少有关于电解过程的电流效率以及连续性制备 Sm-Al 合金相关规律的报道, 未来熔盐电解制备 Sm-Al 合金应在此方向找到突破。

3.2 熔盐电解法制备 Sm-Cu 合金

2017 年, 焦芸芬以 Na₃AlF₆-AlF₃-LiF-MgF₂ 为支持电解质, 以 Sm₂O₃、Al₂O₃、CuO 为原料, 成功通过熔盐电解法制备了 Al₈Cu₄Sm 三元合金 (935~995 °C), 并考察了阴极电流密度、温度对整个电解过程及产物的影响 [79]。2018 年, 柳玉辉 [77] 在 LiCl-KCl 体系中, 使用多种电化学测试方法研究了 Sm³⁺ 与 Cu²⁺ 的阴极电化学行为, 发现 Sm³⁺ 和 Cu²⁺ 的还原均分为两步, 其中 Cu²⁺ 的还原即经过

Cu²⁺ + e⁻ = Cu⁺ 和 Cu⁺ + e⁻ = Cu。Liu 等采用共沉积法和自耗阴极法分别制备了具有树枝状晶体结构的 SmCu₆、SmCu₅ 和 SmCu 合金相 (700 °C), 阴极产物的 XRD 图谱如图 2 所示, 并研究了制备的合金相的长大规律以及合金相对催化性能方面的影响 [78]。

由于 Sm-Cu 合金具有优良的催化性能, 近几年, 使用熔盐电解法制备 Sm-Cu 合金受到了学者们的关注, 在氟化物和氯化物体系中制备多元 Sm-Cu 合金与不同晶型的 Sm-Cu 金属间化合物方面取得了优异的科研成果。然而, 从图 2 中可以发现, 制备的 Sm-Cu 合金膜主峰为 Cu 基片, 说明电解过程取得的合金量较少或者沉积不够均匀, 距离中试或工业级规模的目标还有不小的距离, 未来可以在找到合金生成的限制性环节以及扩大合金产量的方向进行研究。

3.3 熔盐电解法制备 Sm-Co 合金

2000 年, 童叶翔团队在 urea-NaBr 熔体中采用诱导共沉积的方式, 在 Cu 板电极上获得了 Sm-Co 合金薄膜 (125 °C) [71]。2003 年, Iida 团队使用循环伏安法和开路计时电位法, 研究了 LiCl-KCl 电解质中不同阴极 (惰性、活性) 上 Sm³⁺、Co²⁺ 的电化学行为 [64, 65]。研究发现, 可以通过自耗阴极法和共沉积法来生成 Sm-Co 合金 (450 °C),

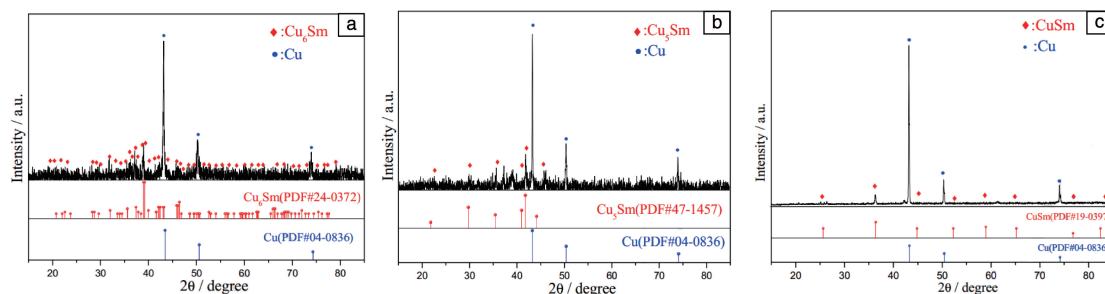


图2 在不同电位下电解 3 h 获得的 Sm-Cu 金属间化合物的 XRD 图谱^[78]: (a) -1.9 V, (b) -2.1 V, (c) -2.3 V

Fig. 2 XRD patterns of Sm-Cu intermetallic compounds obtained by potentiostatic electrolysis at different potential for 3 h^[78]: (a) -1.9 V, (b) -2.1 V, (c) -2.3 V

同时总结了不同电极电势 (*vs* Li⁺/Li) 下发生的电极反应及产物 (SmCo₂、SmCo₃、Sm₂Co₁₇)，分析得出 Sm 离子在熔盐中还原制备 Sm-Co 合金的机理，如图 3 所示。Sm³⁺ 会先被还原成 Sm²⁺，然后 Sm²⁺ 与 Li⁺ 在 Co 阴极上同时被还原后生成 Sm-Co 与 Sm-Li 合金。2004 年，Zangari 等在水溶液中以电沉积的方式制备了纳米 Sm-Co 合金颗粒，测试发现获得的产物有优良的磁性能^[68]。2007 年，李加新等在尿素-乙酰胺-NaBr-KBr 熔体中采用恒电位电解法在铜电极上获得了 Sm-Co 合金膜 (80 ℃)，使用循环伏安法研究发现 Co²⁺ 的还原是一步不可逆反应，Sm³⁺ 存在时可以诱导共沉积，获得非晶合金膜，然后通过退火处理 (650 ℃) 得到 Sm-Co 合金相^[70]。2010 年，安茂忠等在离子液体体系 (1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸) 中，使用循环伏安法和极化曲线法研究了不同温度 (30~70 ℃) 和不同熔体组分对诱导共沉积 Sm-Co 合金膜过程及产物的影响^[69]。2011 年，Gómez 等在低共熔溶剂 (DES) 中采用多种电化学测试方

法研究了单纯 Co²⁺、Sm³⁺ 的阴极电化学还原过程，通过共沉积的方式获得 SmCo₅ 和 Sm₂Co₁₇ 合金相 (70 ℃)^[66]。

由于 Sm-Co 永磁材料极具市场价值，对熔盐电解法制备 Sm-Co 合金方面的研究相对较多，无论在高温熔盐还是低温有机熔体中都获得了多种单一 Sm-Co 合金相，并且有较高的纯净度，相关技术引领熔盐电解制备 Sm 合金领域。然而，现阶段 Sm-Co 永磁材料的发展瓶颈在于居高不下的 Co 价格，而且我国属于 Co 资源稀缺国，Co 资源一般被用于更有市场的锂离子电池产业，导致我国 Sm-Co 产业相对低迷。未来熔盐电解法制备 Sm-Co 合金有望在采用回收废旧锂离子电池中的 Co 制备 Sm-Co 合金方面取得突破。

3.4 熔盐电解法制备 Sm-Ni 合金

2001 年，Iida 团队使用循环伏安法和开路计时电位法研究 LiCl-KCl-SmCl₃ 熔盐中 Sm³⁺ 在 Ni 和 Mo 阴极上的电化学行为，并通过恒电势法获得不同种类 (SmNi₂、SmNi₃ 和 SmNi₅) 的 Sm-Ni 合金膜 (450 ℃)^[81]。2005 年，他们使用卢瑟福背散射光谱 (RBS) 分析了使用熔盐电解法制备的 Sm-Ni 合金膜的膜厚与成分，明确了 Sm-Ni 合金生成的机理^[82]。同年，Massot 团队通过绘制 LiF-CaF₂ 电解质中的 *E-pO*²⁻ 相图确定了 Sm²⁺ 和 Sm³⁺ 稳定存在的范围 (图 4)，并通过不同的电化学测试手段研究 Sm³⁺ 在惰性和活性阴极下的还原过程。结果表明，Sm³⁺ 的还原分为两步，第一步是 Sm³⁺ 向 Sm²⁺ 还原，第二步则需要活性阴极的参与才能还原生成 Sm-Ni 合金 (827 ℃)^[80]。2014 年，陈浪在 LiCl-KCl-SmCl₃ 体系下系统研究了 Sm³⁺ 在不同阴极下的电化学行为，计算出每一步还原反应的得失电子数以及 Sm³⁺ 在该体系下的扩散系数，并通过恒电位和恒电流电解的方式获得了不同晶型的 Sm-Ni 合金相 (SmNi₂ 和 SmNi₅)^[83]。

早期，熔盐电解法制备 Sm-Ni 合金的研究取得了不错的成果，然而该方面的研究相对较少。这是因为 Sm-Ni 合金可以用作储氢材料，但其在性能上并没有优势，

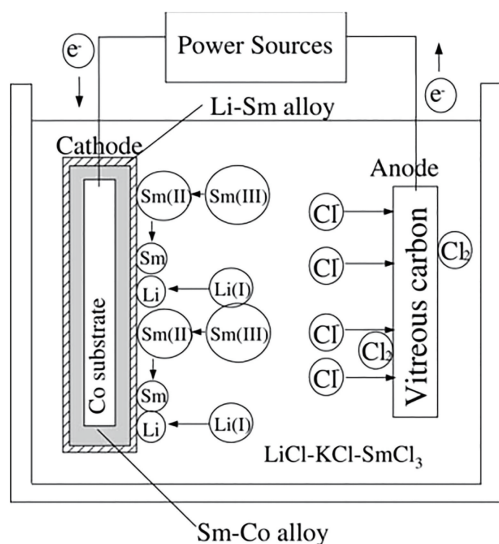


图3 熔盐电解法制备 Sm-Co 合金的示意图^[65]

Fig. 3 Schematic drawing of the Sm-Co alloy formation by molten salt electrolysis^[65]

逐渐被其他材料替代,使得这方面的研究暂时停滞。由于 Sm 与 Ni 的高温蒸气压不同,再结合熔盐电解法制备 Sm-Ni 合金成熟的经验,未来该方面的研究可能与真空蒸馏法相结合,探索低成本制备高纯 Sm 金属的道路。

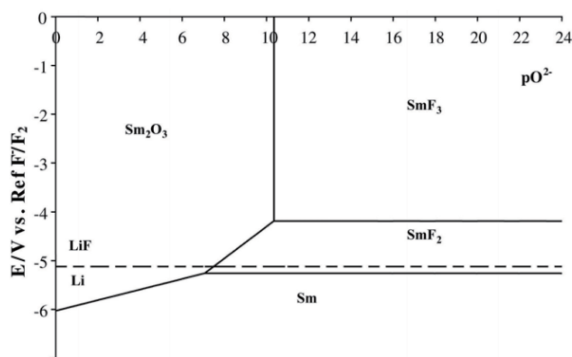


图 4 通过 HSC4.1 绘制 827 °C 下的 $E-pO_2^-$ 图^[80]

Fig. 4 $E-pO_2^-$ diagram made using HSC4.1 software at $T=827\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[80]

3.5 熔盐电解法制备 Sm-Fe 合金

20 世纪 70 年代,日本学者曾在氟化物体系 (LiF-SmF_3) 中电解出高 Sm 含量的 Sm-Fe 合金 ($900\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$),用于真空蒸馏法提取高纯金属 Sm^[58]。1986 年,杜森林等利用计时电位法研究了氯化物体系下 Sm^{3+} 在惰性阴极下的电化学行为,发现 Sm^{3+} 会先被还原为 Sm^{2+} ,不会直接被还原为单质 Sm^[60]。1996 年,童叶翔团队在氯化物体系中进行了 Fe 阴极上制备 Sm-Fe 合金的研究^[59]。2001 年,该团队又在低温熔体 (urea-NaBr) 中采用循环伏安法及计

时电流、电位法研究了 Sm^{3+} 与 Fe^{2+} 在不同阴极上的电化学行为,并通过诱导共沉积在 Cu 阴极上获得 Sm-Fe 合金 ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[55]。2006 年,赵进宣在碳酸盐体系中使用 Sm_2O_3 为原料,采用氧离子渗透膜法制备了 Sm-Fe 合金,并在此基础上建立了氧化物电解过程的动力学模型^[53]。2008 年,李加新等在低温熔体中使用循环伏安法研究了 Sm^{3+} 的阴极电化学行为,并通过诱导共沉积的方式在 Cu 基片上获得了 SmFe_2 、 SmFe_3 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的混合合金相^[56]。2010 年,杨绮琴等研究发现,在 Pt 电极上, Fe^{2+} 可以被一步还原为 Fe,而 Sm^{3+} 能被 Fe^{2+} 诱导共沉积^[54]。2017 年,周林等在氟化物体系中 (LiF-CaF_2),采用多种电化学测试方法来研究 Sm^{3+} 在活性 Fe 阴极下的电化学行为,并获得 SmFe_2 合金相。同时考虑到 Sm 的返溶现象,考察了 Sm 在氟化物体系中的溶解过程,发现 Sm 的溶解度随着 SmF_3 含量的增加而增大^[57]。2016~2019 年,作者团队在氟化物 ($\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$)、氟氯化物 ($\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-SmCl}_3$) 体系中,采用循环伏安法和方波伏安法等电化学测试手段系统地研究了 Sm^{3+} 在不同阴极上的电化学行为,通过对温度、电流密度的控制,在 Fe 阴极上成功获得了单一相的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层,并总结出 Fe 阴极上制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的沉积过程机理,如图 5 所示,认为电解过程前期, Sm^{3+} 会在阴极转变为 Sm^{2+} ,当 Sm^{3+} 在阴极界面处的浓度非常低时, Sm^{2+} 会在阴极被还原生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 层,但是由于合金层中 Fe 原子扩散控速的原因, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层的厚度仅达到约 $20\text{ }\mu\text{m}$ ^[48, 51, 52, 61]。

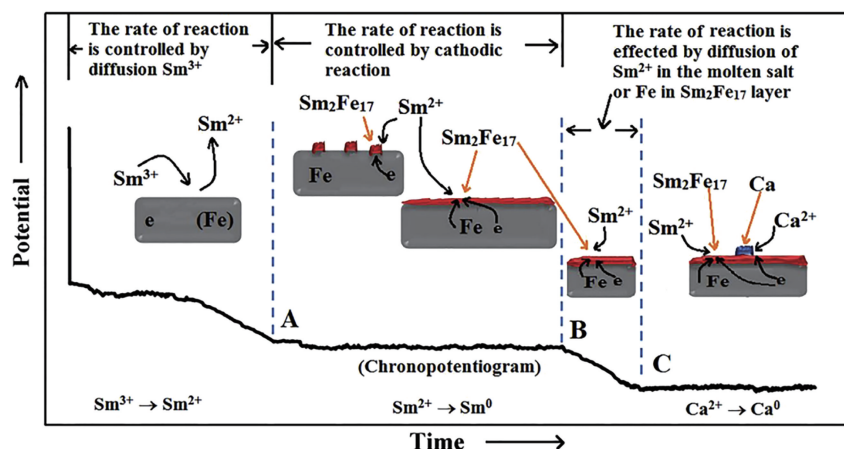


图 5 1100 °C 下在 Fe 阴极上制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的沉积过程^[52]

Fig. 5 Deposition process for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ prepared at $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ on the iron cathode^[52]

由于 Sm-Fe-N 永磁材料具有替代 Nd-Fe-B 的潜力,所以熔盐电解制备 Sm-Fe 合金的研究相对较多,也取得了不错的成绩。Sm-Fe-N 永磁材料的前驱材料为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相,而由于 Sm 的熔点低、蒸气压高导致在高温熔

炼或者机械合金化过程中 Sm 金属的损失,造成了成分的偏析,直接影响了 Sm-Fe-N 在磁性能方面的表现。而熔盐电解法可以在相对较低的温度下制备单一合金相,在此领域优势尤为突出,由于 Sm 的成本远低于 Nd 和

Pr,如果在技术上取得突破,将会给永磁材料领域带来翻天覆地的变化。但是现阶段熔盐电解法制备Sm-Fe合金仍然处于基础研究阶段,目前仅能制备薄薄的一层单一相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金,未来需要在Fe原子在合金层中的扩散机制以及在富Sm区补充Fe原子方面研究突破。

3.6 面临问题和发展方向

现阶段,熔盐电解法制备的Sm合金主要以单一相的合金膜(层)为主,由于固态合金膜中金属原子的扩散速率有限,合金层很难达到一定厚度,这成为制约熔盐电解法一步制备Sm合金功能材料的限制性环节。同时,在熔盐电解过程中,还原产物Sm会与 Sm^{3+} 发生歧化反应,导致电流效率偏低,甚至收集不到金属。这些是现今困扰着熔盐电解法制备Sm合金领域的难题。Sm合金的主要应用领域为过渡金属-Sm合金的永磁材料、储氢材料方面,如 SmCo_5 、 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 等,而熔盐电解法制备Sm合金还没有应用于商用领域,也主要受限于上述两个原因。为了解决上述问题,应该针对熔盐电解法制备Sm合金过程的歧化反应,设计解决方案,分别以热力学(降低Sm在合金中的活度)、物理(用物理方法隔绝Sm与 Sm^{3+} 接触)以及电化学(设计电极装置,在 Sm^{3+} 接近阴极前,还原为 Sm^{2+})方法,减弱歧化反应的影响,提高电流效率。针对合金膜厚度小的问题,设计扩散偶等实验来找到限制性环节,再通过补强限制性环节的方式来增加合金层厚度,通过不断地努力来实现最终的商业化应用。

4 结 语

熔盐电解法制备Sm合金与其它方法相比,具有产物更加纯净、低成本、连续作业等优点,使其成为一种极具发展潜力的方法。从目前研究现状来看,尽管在 Sm^{3+} 的阴极电化学行为、电解质体系选择、Sm金属在熔盐中溶解行为研究等方面取得了一定的研究成果,发现了 Sm^{3+} 还原过程中会先生成 Sm^{2+} ,要进一步还原则需要诱导共沉积或者使用活性阴极参与反应,熔盐电解法制备Sm合金仍处于基础研究阶段。现阶段获得的Sm合金往往是合金层或合金膜,没有关于中试级别电解制备Sm合金方面的报道,同时偏低的电流效率和金属收得率,都是该方法有待解决的问题。要实现产业化,需要在电解质体系设计、电解槽与电极设计、电解工艺参数相关技术方面做出系统的开发研究。

参考文献 References

- [1] YAMASHITA F, WATANABE A, FUKUNAGA H. IEEE Transactions on Magnetism[J], 2003, 39(5): 2980-2982.
- [2] SAITO T, KITAZIMA H. Journal of Magnetism and Magnetic Materials

[J], 2011, 323(16): 2154-2457.

- [3] BILISKOV N, MILETIC G I, DRASNER A. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2013, 38(27): 12213-12222.
- [4] BILISKOV N, MILETIC G I, DRASNER A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2015, 40(27): 8548-8561.
- [5] RAHMAN A Z M S, CAO X Z, WEI L, *et al.* Materials Letters[J], 2013, 99: 142-145.
- [6] SIDIKE A, RAHMAN A Z M S, HE J Y, *et al.* Journal of Luminescence[J], 2011, 131(9): 1840-1847.
- [7] 淡永富. 有色金属设计[J], 2006, 33(1): 7-10.
DAN Y F. Nonferrous Metal Design[J], 2006, 33(1): 7-10.
- [8] KUERT C, CERVA H, SCHULTZ L. Applied Physics Letters[J], 1994, 64(6): 797-799.
- [9] TERESIAK A, KUBIS M, MATTERN N, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 1998, 274(1/2): 284-293.
- [10] 邓庚凤, 孙光飞, 姜坤. 过程工程学报[J], 2008, 8(1): 251-255.
DENG G F, SUN G F, JIANG K. The Chinese Journal of Process Engineering[J], 2008, 8(1): 251-255.
- [11] 邓庚凤, 何桂荣, 邓华军, 等. 中国稀土学报[J], 2010, 28(6): 276-279.
DENG G F, HE G R, DENG H J, *et al.* Journal of the Chinese Society of Rare Earths[J], 2010, 28(6): 276-279.
- [12] KATTER M, WECKER J, CHULTZ S L. Journal of Applied Physics[J], 1991, 70(6): 419-427.
- [13] 胡春和, 唐电. 中国粉体技术[J], 2001, 7(6): 40-44.
HU C H, TANG D. China Powder Science and Technology[J], 2001, 7(6): 40-44.
- [14] KAWAMOTO A, ISHIKAWA T, YASUDA S, *et al.* IEEE Transactions on Magnetism[J], 1999, 35(5): 3322-3324.
- [15] CHRISTODOULOU C N, KOMADA N. Journal of Applied Physics[J], 1994, 76(10): 6041-6043.
- [16] GHOSH S, VANDARKUZHALI S, GOGOI N, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2011, 56(24): 8204-8218.
- [17] CASSAYRE L, CARAVACA C, JARDIN R, *et al.* Journal of Nuclear Materials[J], 2008, 378(1): 79-85.
- [18] KOBAYASHI S, KOBAYASHI K, NOHIRA T, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2011, 158(7): E142-E146.
- [19] YASUDA K, KOBAYASHI S, NOHIRA T, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2013, 106: 293-300.
- [20] IIDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrochimica Acta[J], 2003, 48(11): 1531-1536.
- [21] KONISHI H, NOHIRA T, ITO Y. Electrochimica Acta[J], 2002, 47(21): 3533-3539.
- [22] CASTRILLEJO Y, FERNANDEZ P, BERMEJO M R, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2009, 54(26): 6212-6222.
- [23] 林如山, 何辉, 叶国安, 等. 无机盐工业[J], 2015, 47(4): 18-21.
LIN R S, HE H, YE G A, *et al.* Inorganic Chemicals Industry[J], 2015, 47(4): 18-21.
- [24] LIU K, LIU Y L, CHAI Z F, *et al.* Journal of the Electrochemical So-

- ciety[J], 2017, 164(4): D169-D178.
- [25] SAHOO D K, SATPATI A K, KRISHNAMURTHY N. RSC Advances [J], 2015, 5(42): 33163-33170.
- [26] YANG S H, YANG F L, LIAO C F, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2010, 28(S1): 385-388.
- [27] YUAN Z W, ZHANG Y, TANG D Y, *et al.* Electrochemical Separation of Cerium and Lanthanum Based on Investigation of Their Cathodic Behaviors in LiCl-KCl Melt[C]//Proceedings of the 3rd Asian Conference on Molten Salts and Ions Liquids. Harbin: Journal of Chinese Society of Rare Earths, 2011: 59-62.
- [28] 陈国华, 王小青, 刘玉宝, 等. 稀土[J], 2015, 36(1): 80-83.
CHEN G H, WANG X Q, LIU Y B, *et al.* Chinese Rare Earth[J], 2015, 36(1): 80-83.
- [29] 张志宏, 陈国华, 于兵, 等. 一种共沉积法制备稀土钕合金的方法: CN103924266A[P]. 2014-07-16.
ZHANG Z H, CHEN G H, YU B, *et al.* A Method of Preparing Gd Alloy by Co-Deposition: CN103924266A[P]. 2014-07-16.
- [30] HAN W, ZHAO Q, WANG J, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2017, 35(1): 90-97.
- [31] XIE G, EMA K, ITO Y. Journal of Applied Electrochemistry [J], 1993, 23(7): 753-759.
- [32] HILLEBRAND W, NORTON T. Annals of Physics USA Chemistry [J], 1875, 155: 633-639.
- [33] 陈建设. 廉价氟盐体系稀土氧化物电解熔盐性质及电极过程研究[D]. 沈阳: 东北大学, 1999.
CHEN J S. Study on Electrode Process and Properties of Electrolyte for Electrowinning Rare Earth Metals from Oxides in Their Fluorides with Low Cost[D]. Shenyang: Northeastern University, 1999.
- [34] 倪嘉缙, 洪广言. 中国科学院稀土研究五十年[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
NI J Z, HONG G Y. 50 Years of Rare Earth Research in Chinese Academy of Sciences[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [35] 颜世宏, 李宗安, 赵斌, 等. 稀土[J], 2005, 26(2): 81-86.
YAN S H, LI Z A, ZHAO B, *et al.* Chinese Rare Earth[J], 2005, 26(2): 81-86.
- [36] 王祥生, 王志强, 陈德宏, 等. 稀土[J], 2015, 36(5): 123-132.
WANG X S, WANG Z Q, CHEN D H, *et al.* Chinese Rare Earth[J], 2015, 36(5): 123-132.
- [37] 刘冠昆, 童叶翔, 洪慧婵, 等. 中国稀土学报[J], 1997, 15(4): 300-303.
LIU G K, TONG Y X, HONG H C, *et al.* Journal of the Chinese Society of Rare Earths[J], 1997, 15(4): 300-303.
- [38] MUTHMANN W, HOFER H, WEISS L. Annals of Chemistry [J], 1902, 320: 231-269.
- [39] MORRICE E. Process for the Preparation of Rare-Earth-Silicon Alloys: U. S. Patent 4135921[P]. 1979-1-23.
- [40] STEFANIDAKI E, HASIOTIS C, KONTOYANNIS C. Electrochimica Acta[J], 2001, 46(17): 2665-2670.
- [41] MORRICE E, SHEDD E S, WONG M M, *et al.* Journal of Metals [J], 1969, 21(1): 34-37.
- [42] DYSINGER D K, MURPHY J E. Electrowinning Neodymium from a Molten Oxide-Fluoride Electrolyte [M]. Washington: US Department of Interior, Bureau of Mines, 1994.
- [43] KELLER R, LARIMER K T. Electrolytic Production of Neodymium without Perfluorinated Carbon Compounds on the Offgases: U. S. Patent 5810993[P]. 1998-9-22.
- [44] 陈文亮. 稀有金属[J], 1981(2): 11-15.
CHEN W L. Chinese Journal of Rare Metals[J], 1981(2): 11-15.
- [45] 陈文亮. 中国有色冶金[J], 1982(9): 28-32.
CHEN W L. China Nonferrous Metallurgy[J], 1982(9): 28-32.
- [46] 张志宏, 赵立忠, 焦士琢, 等. 稀土[J], 1986, 6: 44-49.
ZHANG Z H, ZHAO L Z, JIAO S Z, *et al.* Chinese Rare Earth[J], 1986, 6: 44-49.
- [47] 潘平. 熔盐电解制备储氢用稀土合金的机理研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2017.
PAN P. Mechanism Study of Preparing Rare Earth Alloys Used in Hydrogen Storage Alloy by Molten Salt Electrolysis[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2017.
- [48] 闫奇操. 熔盐电解法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
YAN Q C. Fundamental Study on Preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Alloy by Molten Salt Electrolysis[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [49] HAN W, TIAN Y, ZHANG M L, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2010, 28(2): 227-231.
- [50] HAN W, TIAN Y, ZHANG M L, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2009, 27(6): 1046-1050.
- [51] YAN Q C, GUO X M. Journal of Alloys and Compounds[J], 2018, 747: 994-1001.
- [52] YAN Q C, GUO X M. Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 789: 476-482.
- [53] 赵进宣. 电化学方法制备钕铁合金的可行性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2006.
ZHAO J X. Fundamental Study on Preparation of Sm-Fe Alloy by Electrochemical Method[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2006.
- [54] 刘素琴, 戴高鹏. 稀有金属[J], 2010, 34(1): 53-57.
LIU S Q, DAI G P. Chinese Journal of Rare Metals[J], 2010, 34(1): 53-57.
- [55] TONG Y X, PENG L, LIU L Z, *et al.* Journal of Rare Earths[J], 2001, 19(4): 275-279.
- [56] 李加新, 黄志高, 张志城, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2008, 37(12): 2206-2210.
LI J X, HUANG Z G, ZHANG Z C, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2008, 37(12): 2206-2210.
- [57] 周林, 李宗安, 陈德宏, 等. 稀有金属[J], 2017, 41(2): 190-195.
ZHOU L, LI Z A, CHEN D H, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals [J], 2017, 41(2): 190-195.

- [58] エドワード・モリス・ジュニア, ジェームス・イー・マーフィー, トーマス・エイ・ヘンリー. サマリウム合金ならびに高純度サマリウム金属の製造方法: 昭 45-17064[P]. 1970-6-24.
- [59] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 中山大学学报[J], 1996, 35(2): 67-70.
- TONG Y X, YANG Q Q, LIU G K, *et al.* Journal of Sun Yat-sen University[J], 1996, 35(2): 67-70.
- [60] 杜森林, 杜富英, 李宝善, 等. 中国稀土学报[J], 1986(4): 11-15.
- DU S L, DU F Y, LI B S, *et al.* Journal of Chinese Society of Rare Earths[J], 1986(4): 11-15.
- [61] 郭兴敏, 闫奇操. 一种熔盐电解直接制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金方法: CN105671591A[P]. 2016-06-15.
- GUO X M, YAN Q C. Method for Directly Preparing $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Alloy by Molten Salt Electrolysis: CN105671591A[P]. 2016-06-15.
- [62] LIU Y L, YUAN L Y, LIU K, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2014, 120: 369-378.
- [63] LI M, SUN Z X, HAN W, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2020, 167(2): 022502.
- [64] IIDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrochimica Acta[J], 2003, 48(17): 2517-2521.
- [65] IIDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrochimica Acta[J], 2003, 48(7): 901-906.
- [66] GÓMEZ E, COJOCARU P, MAGAGNIN L, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry[J], 2011, 658(1/2): 18-24.
- [67] LONG X F, GUO G H, LI X H, *et al.* Thin Solid Films[J], 2013, 548: 259-262.
- [68] ZHANG J Q, EVANS P, ZANGARI G. Journal of Magnetism and Magnetic Materials[J], 2004, 283(1): 89-94.
- [69] 安茂忠, 苏彩娜, 赵彦彪, 等. 黑龙江大学自然科学学报[J], 2010, 6: 701-705.
- AN M Z, SU C N, ZHAO Y B, *et al.* Journal of Natural Science of Heilongjiang University[J], 2010, 12: 701-705.
- [70] 李加新, 赖恒, 张志城, 等. 物理化学学报[J], 2007, 23: 1301-1305.
- LI J X, LAI H, ZHANG Z C, *et al.* Acta Physico-Chimica Sinica[J], 2007, 23: 1301-1305.
- [71] 刘莉治, 王喜梅, 童叶翔. 中山大学学报(自然科学版)[J], 2000, 39(3): 131-132.
- LIU L Z, WANG X M, TONG Y X. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni[J], 2000, 39(3): 131-132.
- [72] CHEN Q, HAN W, YANG Y S, *et al.* Acta Metallurgica Sinica (English Letters)[J], 2012, 25(2): 102-110.
- [73] GIBILARO M, MASSOT L, CHAMELOT P, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2009, 54(22): 5300-5306.
- [74] JI D B, YAN Y D, ZHANG M L, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2015, 165: 211-220.
- [75] LIU K, LIU Y L, YUAN L Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2014, 129: 401-409.
- [76] CASTRILLEJO Y, FERNANDEZ P, MEDINA J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2011, 56(24): 8638-8644.
- [77] 柳玉辉. Sm 基功能化合物的熔盐电解制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018.
- LIU Y H. Preparation and Mechanism Study of Samarium Based Functional Compounds by Molten Salt Electrolysis[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2018.
- [78] LIU Y H, YAN Y D, ZHANG M L, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 772: 978-987.
- [79] 焦芸芬. 氟化物体系熔盐电解制备稀土铝铜中间合金及其机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- JIAO Y F. Study on Preparation and Mechanism of RE-Al-Cu Intermediate Alloy by Molten Salt Electrolysis in Fluoride[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [80] MASSOT L, CHAMELOT P, TAXIL P. Electrochimica Acta[J], 2005, 50(28): 5510-5517.
- [81] IIDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrochimica Acta[J], 2001, 46(16): 2537-2544.
- [82] IIDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrochimica Acta[J], 2005, 386(1/2): 207-210.
- [83] 陈浪. 熔盐体系中 Sm 在不同阴极上的电化学行为及合金制备的机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.
- CHEN L. Study on Electrochemical Behavior of Sm on Different Cathodes and the Alloys Formation Mechanism in Molten Salt[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014.

(编辑 吴 锐)