

熔盐电解法制备单一 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相的机制研究

任 梦^{1,4}, 刘玥池⁵, 闫奇操^{2,3}

(1. 钢铁研究总院有限公司, 北京 100081)

(2. 中国科学院 赣江创新研究院, 江西 赣州 341000)

(3. 北京科技大学 钢铁冶金新技术国家重点实验室, 北京 100081)

(4. 安泰科技股份有限公司, 北京 100081)

(5. 赣州职业技术学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 选择在 $\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$ 熔盐体系中, 采用熔盐电解法在 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过恒电流在 Fe 阴极表面获得了不同厚度 ($17.22\text{-}40.34\text{ }\mu\text{m}$) 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层, 同时通过循环伏安法与方波伏安法研究了 Sm^{3+} 在 W 与 Fe 阴极上的电化学行为。结果表明, Sm^{3+} 无法单独沉积于 W 电极上, Sm^{3+} 在铁阴极上的还原为 Sm^0 分为 2 步, 首先在 -0.33 V (vs. $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$) 发生 Sm^{3+} 还原为 Sm^{2+} 的可溶-可溶型反应, 然后当电极电势超过 -0.78 V (vs. $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$) 时 Sm^{2+} 开始在阴极界面处上发生欠电势还原, 在 Fe 电极表面生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金, 这是由于在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金中降低了 Sm 元素的活度, 使钐元素在 Sm-Fe 合金中更加稳定。

关键词: 熔盐电解法; $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$; LiF-CaF_2 ; 计时电势法; 预电解

中图分类号: TF803.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)06-2220-07

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 被认为是当今最重要的永磁材料之一, 被誉为“第 4 代永磁材料”, 具有极高的磁性能潜力, 其具有较 Nd-Fe-B 更高的居里温度 (超过 $450\text{ }^\circ\text{C}$) 和更优良的耐腐蚀性、抗氧化性等, 因此得到广泛的关注^[1-3]。 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金是 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 稀土永磁材料的前驱体材料, 其纯净度直接影响着 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 在磁性能方面的表现^[4-6]。目前制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的方法主要有: 快淬法 (RQ)、机械合金化法 (MA) 和还原扩散法 (R/D) 等^[7-10]。然而, 由于金属 Sm 的沸点 ($1791\text{ }^\circ\text{C}$) 与铁的熔点 ($1535\text{ }^\circ\text{C}$) 接近, 以及 Sm 具有较高的蒸气压等原因, 导致制备的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金产品中往往含有杂质 $\alpha\text{-Fe}$ 或富 Sm 相 (快淬法和机械合金化法), 或者混有难以去除的氧化产物 CaO (还原扩散法), 导致 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 产品的磁性能大打折扣, 构成了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 永磁材料领域的瓶颈问题^[11-13]。熔盐电解法是一种常见的制备稀土金属或合金的方法, 其优点有氧化、还原反应分开进行, 可以避免产物中混有氧化产物杂质; 相对较低的反应温度, 可以最大限度的降低 Sm 金属挥发带来的影响; 通过控制参数可以较容易制备出单一相的金属或合金, 因此熔盐电解法有望解决这一瓶颈问题^[14-16]。近年来, 关于 Sm^{3+} 在不同熔

盐体系中的电化学行为, 以及熔盐电解法制备 Sm 基合金方面的文献层出不穷, 通过熔盐电解法成功制得了 Sm-Mg、Sm-Cu、Sm-Co 和 Sm-Ni 等合金^[17-21]。2005 年 Massot 等人^[22]在 LiF+CaF_2 熔盐中, 研究了 Sm^{3+} 在阴极上的电化学行为, 证明金属 Sm 不能单独沉积于惰性阴极上, 需要以 Ni 为活性阴极参与反应, 成功制得 Sm-Ni 合金。2009 年李加新等人^[23]以共沉积的方式在铜基片上获得了多种 Sm-Fe 合金相的混合物。总结 Massot 等人的成功经验后, 2017 年周林等人^[24]在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下研究了 Sm^{3+} 在 Mo 和 Fe 阴极上的电化学行为, 并计算出 Sm^{3+} 在该体系下的扩散系数 $D=2.71\times 10^{-5}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 同时在 Fe 阴极上发现 Sm-Fe 合金沉积的信号, 并成功通过恒电流法制得 SmFe_2 。然而目前很少有关于熔盐电解法制备单一 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相方面的报道, 通过观察 Sm-Fe 合金相图 (图 1)^[25], 发现单一 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相生成的温度范围为 $1010\text{-}1280\text{ }^\circ\text{C}$, 这可能是前人在相对较低的温度下进行试验, 而无法获得单一 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相的原因。

基于上述问题, 本研究选择在单一 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相生成的温度下, 研究 Sm^{3+} 在不同阴极下的电化学行为, 明确 Sm^{3+} 在熔盐中的电化学还原机制。通过调节

收稿日期: 2022-06-10

基金项目: 北京科技大学钢铁冶金新技术国家重点实验室开放基金 (K22-02)

作者简介: 任 梦, 女, 1990 年生, 博士生, 钢铁研究总院有限公司, 北京 100081, E-mail: renmeng@atmcn.com

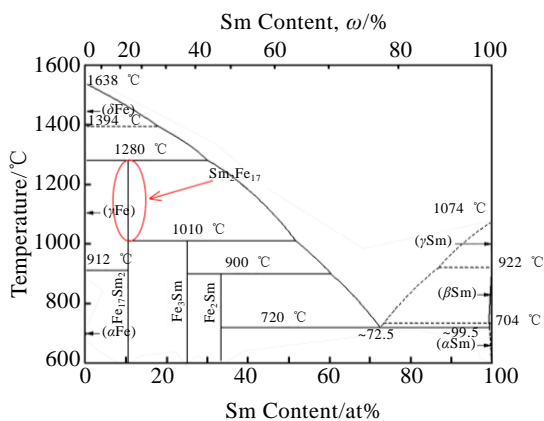


图 1 Sm-Fe 合金相图

Fig.1 Phase diagram of alloy Sm-Fe

LiF-CaF_2 的配比, 来控制熔盐的熔点及挥发速率, 以满足本研究的需求。在 $\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$ 熔盐体系中使用恒电流法研究不同初始 Sm^{3+} 浓度下, 制备单一相 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的可行性。使用 XRD 分析电解产物的物相成分, 使用 SEM-EDS 与 XRF 观察电解产物形貌及元素分布组成。

1 实验

LiF 与 CaF_2 为分析纯试剂, 均购买于国药集团化学试剂有限公司。 SmF_3 购买于上海麦克林生化科技有限公司, 纯度均为 99.99%。在实验前, 将 LiF 与 CaF_2 在 300 °C 保温 24 h, 保证试剂中的水分彻底脱除, 并通过预电解脱除熔盐中多余的氧及杂质元素, 然后将其放入真空手套箱中保存, 以防止二次污染。本研究的高温实验均在惰性气氛下进行 (0.5 L/min 流速的高纯氩气通入带有密封法兰的炉管中)。高纯 SmF_3 试剂作为提供钷元素的原料, 加入 LiF+CaF_2 中。

本研究全部试验均在带有密封法兰的竖炉中进行, 电化学测试均采用三电极体系, 使用 $\Phi 80 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的石墨坩埚为电解槽, 以直径为 0.5 mm 的高纯钼丝 (99.99%) 和铁丝 (99.99%) 作为工作电极, 直径为 3 mm 玻碳棒作为对电极, $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ 电极作为参比电极, 所有电化学测试均使用 Autolab 电化学工作站测试, 并连接计算机中的 Nova2.1 软件记录实验数据。本研究 $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ 参比电极结构如图 2 所示, 取长 100 mm, 直径 1 mm 的钼丝, 将 Mo 丝下部缠绕成螺旋状, 置于一端封闭的固体电解质管 MgO-ZrO_2 中, 将 Cr 和 Cr_2O_3 粉末按质量比 9:1 的比例混合均匀装入管中, 装入量大约高度 10 mm 左右, 要确保粉末到达底部。混合粉末上部加入 Al_2O_3 粉末起到密封的作用, 管口使用高温密封胶密封, 放置 24 h 后方可使用。本研究选择 Fe 片

(40 mm, 99.99%Fe) 为研究电极, Fe 片尾端打孔并与钼丝相连, Mo 丝作为导线与电化学工作站相连, 每次实验的 Fe 电极放置于坩埚底部, 选择石墨管 (40 mm) 为阳极, 石墨管尾端打孔并与 Mo 丝相连, Mo 丝作为导线与电化学工作站相连, 使用 Mo 丝套入刚玉管中。为了防止短路, 工作电极与辅助电极用一个高为 5 mm 的刚玉管 (内径 36 mm) 隔开。

使用热重分析仪来研究不同配比熔盐的失重情况, 从而找到适合于本研究的熔盐配比。将 2 g 试样放入铂坩埚中, 使用铂丝悬挂在电子天平下, 将铂坩埚放入电阻炉内, 在 1160 °C 下恒温 2 h, 使用计算机中的超级终端记录数据。熔盐的挥发速率如式 (1) 所示^[26]:

$$R = \frac{dw}{dt} \cdot \frac{1}{A} \tag{1}$$

式中, $\frac{dw}{dt}$ 是熔盐质量随时间的变化速率 (g s^{-1}),

即质量与时间曲线的斜率; A 是熔盐的表面积 (cm^2)。

在惰性气氛下 (1160 °C), 将两根石墨电极插入电解质中, 分别作为正、负极。预电解电压应略低于熔盐分解电压, 在两极之间施加 2 V 的电压, 分为 3 次, 每次 1 h。在每次预电解后, 采用钼丝为工作电极, 玻碳棒为对电极, $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ 电极作为参比电极, 测量体系的开路电势, 来监测熔盐中的氧分压, 获得最佳除杂时间。

使用循环伏安法和方波伏安法来研究 Sm^{3+} 在不同阴极上的电化学行为。 SmF_3 在 $\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$ 熔盐中浓度为 0.69×10^{-5} 、 1.39×10^{-5} 和 $2.78 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在 1160 °C 下铁电极上施加 -12.5 mA 的恒电流电解制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金。试验完毕后, 将阴极片取出, 并放入乙二醇中微波清洗至表面洁净, 将试样进行 X 射线衍射分析, 来确定样品的物相组成, 通过 SEM-EDS 和 XRF 来观察样品的形貌和元素分布。

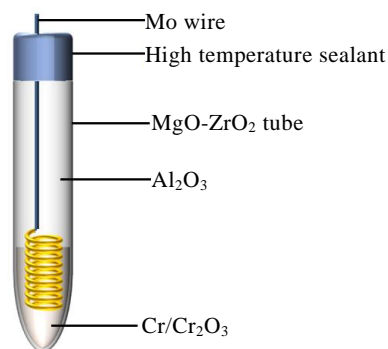


图 2 $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ 参比电极结构图

Fig.2 Schematic diagram of $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ reference electrode

2 结果与讨论

2.1 热重分析

不同 LiF 含量的熔盐失重曲线如图 3a 所示,从图中发现,熔盐失重量与保温时间呈良好的线性关系,且可以通过式(1)计算熔盐的失重速率。熔盐的失重速率与 LiF 含量的关系,如图 3b 所示,从图中发现,当 LiF 含量小于 40% 时,熔盐挥发速率大约为 1。所以选择 LiF:CaF₂(摩尔比)=4:6 的熔盐作为本研究的支持电解质。

2.2 熔盐预电解

本研究在 2 个石墨电极间施加 2 V 的电压,分 3 次,每次 1 h,通过计时电流法记录电流变化的曲线。在除杂前后,使用三电极体系测量开路电势,来监测熔盐中的氧分压。除杂过程电流及开路电势变化曲线,如图 4 所示。从图中可以发现,黑线为计时电流曲线,第 1 次除杂过程中,电流急剧降低后,进入小幅度震荡区域,被称为“剧烈波动区”。第 2 次除杂过程中,由于熔盐中杂质含量进一步降低,电流进一步下降,

电流的波动程度也进一步减弱,被称为“微弱波动区”。第 3 次除杂过程中,熔盐内杂质含量已经很低,电流达到稳定数值,约为 0.09 A,被称为“稳定电流区”。图中红线为开路电势变化曲线,从图中发现在预电解初期,随着预电解次数的增加,开路电势呈线性降低趋势,其斜率为 8×10^{-5} 。但当预电解超过 2 h 后,开路电势趋于平稳,说明熔盐中的氧分压已经很低,从而达到了去除杂质离子,降低熔盐中氧分压的效果。根据研究结果确定预电解时间应超过 2 h。

2.3 Sm³⁺的电化学行为研究

将 SmF₃ 加入 LiF-CaF₂ 支持电解质中,使用循环伏安法与方波伏安法来研究 Sm³⁺ 在不同阴极上的电化学行为。图 5a 为支持电解质的电化学窗口,从图中可以发现负向扫描过程中,当电势低于 -1.08 V (vs. Cr/Cr₂O₃) 时,电流急剧增大,形成 1 个还原峰 a,证明电解质开始分解,这就是 LiF-CaF₂ 的电化学窗口。然后向电解质中加入的 $6.94 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$ 的 SmF₃,使用循环伏安法研究 Sm³⁺ 在 W 阴极上的电化学行为,

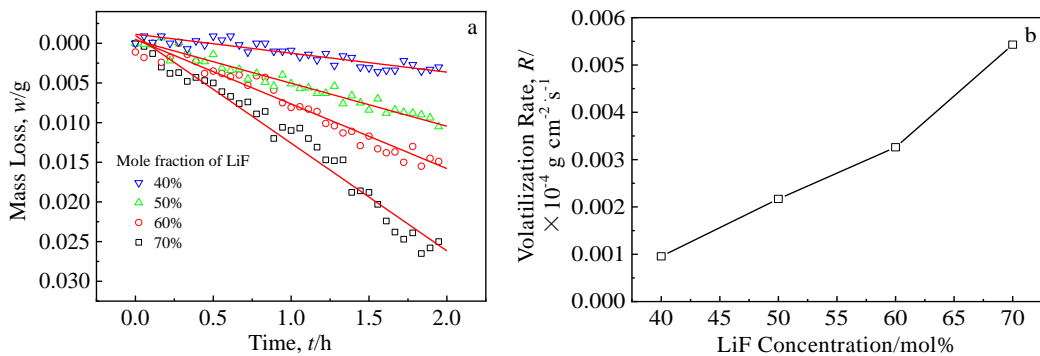


图 3 1160 °C 下恒温 2 h 获得不同 LiF 含量熔盐质量随时间的变化曲线及不同 LiF 含量熔盐挥发速率的变化曲线

Fig.3 Variations of mass loss of molten salt recorded with different LiF concentrations at 1160 °C for 2 h (a); variations of the volatilization rate (R) of molten salt with LiF concentration (b)

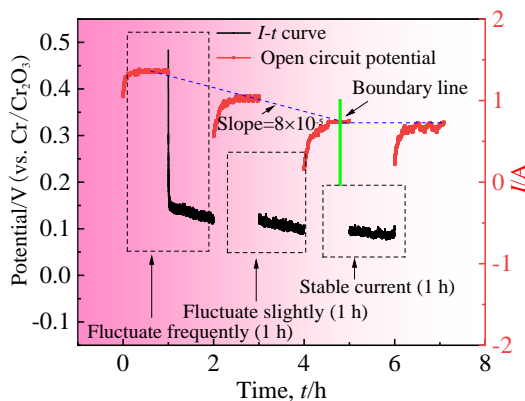


图 4 除杂过程电流及开路电势变化曲线

Fig.4 Variations of the current and open circuit potential in impurity removal process

获得循环伏安曲线如图 5b 所示,发现除了还原峰 a 外,在 -0.33 V (vs. Cr/Cr₂O₃) 处出现 1 个新的还原峰 b,对应于 Sm³⁺ 的还原。为了研究这一反应,对这一体系进行了方波伏安测试,获得的图谱如图 5c 所示,从图中可以看出峰 b 是一个两边对称的呈钟形峰,证明了反应 b 为一个可溶-可溶型电极反应,测量峰 b 的半峰宽 ($W_{1/2}=0.382 \text{ V}$), Sm³⁺ 还原的得失电子数可以通过式(2)得出^[27]:

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \tag{2}$$

式中, R 为理想气体常数 ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T 为绝对温度(K); n 为得失电子数; F 为法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。经过计算 $n=1.06$, 接近于 1 说明还原峰 b 的反应为:

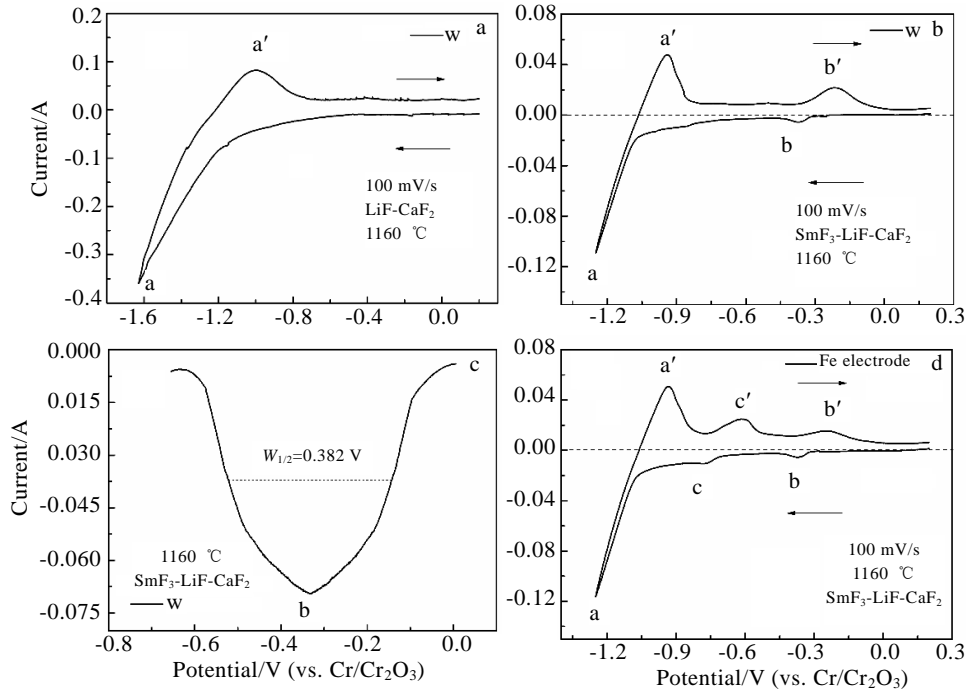
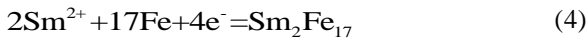


图 5 在 $\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$ 体系中 Sm^{3+} 在阴极上的伏安曲线

Fig.5 I - V curves recorded in $\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$ molten salt: (a) electrochemical window of electrolyte; (b) CV of W cathode; (c) SWV of W cathode; (d) CV of Fe cathod



为了获得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金，使用 Fe 电极进行循环伏安测试，获得的循环伏安图谱如图 5d 所示，从图中发现除了还原峰 a、b 外，1 个新的还原峰 c 在 $-0.78 \text{ V (vs. Cr/Cr}_2\text{O}_3)$ 出现，该峰对应 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金生成的反应，如式(4)所示：



Sm 金属在熔盐中的活度比较高， Sm^{2+}/Sm 的平衡电极电势比支持电解质的更负，所以使用惰性电极 Mo 不能发生反应 Sm^{2+}/Sm 。但是使用活性电极 Fe 后，根据 Nernst 公式，此时 Sm^{2+}/Sm 的平衡电极电势为^[28]：

$$E_{\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}} = E_{\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}} - \frac{RT}{2F \ln \left[a_{\text{Sm}(\text{in Sm}_2\text{Fe}_{17})} \right]} \quad (5)$$

式中， $E_{\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}}$ 为 Sm 的平衡电极电势， T 为绝对温度

(K)， F 为法拉第常数 ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)， $a_{\text{Sm}(\text{in Sm}_2\text{Fe}_{17})}$ 为 Sm 在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金中的活度。由于 Sm 在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金中的活度小于 1，根据 Nernst 公式则有

$$E_{\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}} = E_{\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}}$$

正的电势下以 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的形式被电解出来。

2.4 恒电流电解制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金过程

本研究采用恒电流法，制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金。熔盐中 SmF_3 的初始浓度分别为 0.69×10^{-5} 、 1.39×10^{-5} 和 $2.78 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，电解电流均为 -12.5 mA 。获得的电极电势随时间的变化的曲线如图 6 所示。从图中可以发现，恒电流电解曲线有明显的 3 个电势平台，分别代表 3 个还原过程。当初始 Sm^{3+} 浓度较低时，生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 的反应为电极反应控速，所以随着初始 Sm^{3+} 浓度的增加，所使用的电量呈正比例增加。而初始 Sm^{3+} 浓度较高时， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 厚度达到一定值后，Fe 向外扩散难度加大，Fe 在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 层中扩散的扩散成为影响反应过程的因素，因此会导致电势的提早偏移(所用电量与初始 Sm^{3+} 浓度不成正比例)。

试验结束后，冷却至室温，将阴极片取出，放入乙二醇中微波清洗至表面洁净，然后对试样进行 X 射线衍射分析，获得的 XRD 图谱，如图 7 所示。从图中可以看出，不同初始浓度 SmF_3 的熔盐经过电解后的产物均为 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相 (与 JCPDS 51-910 相对应)。说明使用此方法可以制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相。同时，XRD 图谱中还有 LiF (JCPDS 89-3610)以及 CaF_2 (JCPDS 35-816)的峰，这是因为试样表面的熔盐没有被完全洗掉造成的。

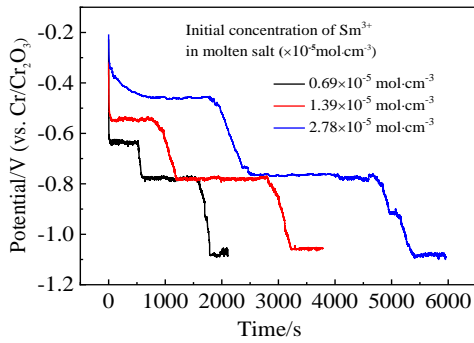


图 6 不同初始 SmF_3 浓度下的恒电流电解曲线

Fig.6 Chronopotentiograms obtained with different initial SmF_3 concentrations

试样进行 X 射线衍射分析后，将阴极片放入环氧树脂与乙二胺中（体积比 7:1）注样，试样晾干后，经砂纸（180#~2000#）打磨及抛光后进行 SEM-EDS 分析，来确定试样横切面的形貌及元素分布。不同初始 SmF_3 浓度下，电解制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金产物的 SEM 照片及 EDS 元素分布，如图 8 所示。结果发现，深灰色 Fe 电极表面均匀的沉积了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金。通过图 8 可以测量出 Fe 电极表面 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层厚度，分别为 $17.22\sim 40.34\ \mu\text{m}$ ，对应 SmF_3 初始浓度为 $0.69\times 10^{-5}\sim 2.78\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。可以发现随着 SmF_3 初始浓度的增加， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层的厚度不断增加。图 9 为试样表面照片与 XRF 图谱。从图中可以发现， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的颜色呈淡金色，对其进行 X 射线荧光分析发现试样表面主要的元素为 Sm、Fe 和 Ca，这说明电极表面形成了 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相，然而少量没有被清洗 CaF_2 被发现，这与 XRD 及 SEM-EDS 检测结果一致。

2.5 熔盐电解法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的机制

熔盐电解法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的机制，如图 10 所示。给电解槽施加恒定电流后，在阴、阳极之间会产

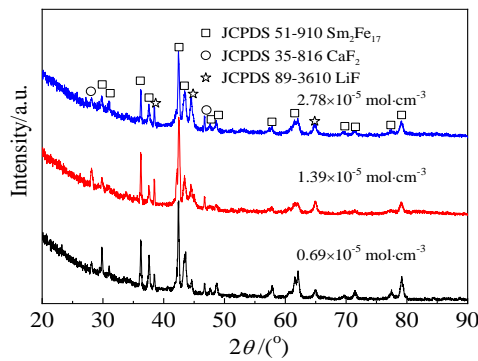


图 7 不同初始 SmF_3 浓度下电解制备合金产物的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of electrolysis product with different initial SmF_3 concentrations

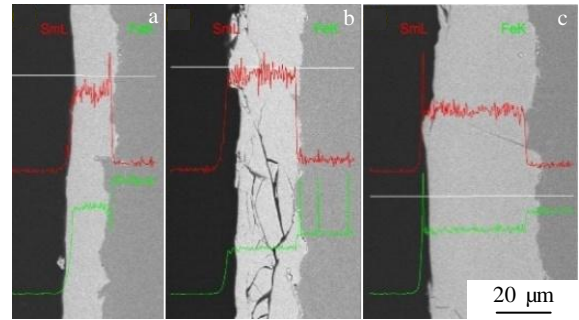


图 8 不同初始 SmF_3 浓度下电解制备合金产物的 SEM 照片及 EDS 元素线扫描

Fig.8 SEM images and EDS element lining scanning results of electrolysis products with different initial SmF_3 concentrations: (a) $0.69\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, (b) $1.39\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, and (c) $2.78\times 10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$

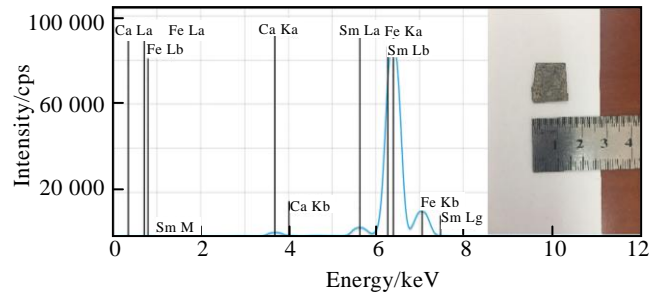


图 9 试样照片与 XRF 图谱

Fig.9 Image and XRF pattern of the sample

生一定值的电压，使熔盐中的阳离子（ Ca^{2+} 、 Sm^{3+} 和 Sm^{2+} ）向阴极移动。前期如图 10a 所示，阴极电极电势会迅速达到 $-0.46\sim -0.65\ \text{V}$ (vs. $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$)，随着 SmF_3 初始浓度的提高，阴极电极电势也随之向负方向提升。这是因为式(3)过程是受 Sm^{3+} 扩散控制的，根据菲克第一定律，增加 Sm^{3+} 的浓度梯度，可以提高 Sm^{3+} 的扩散通量，消减 Sm^{3+} 扩散对反应的影响，进而降低阴极的电极电势。同时 Sm^{3+} 移动至阴极界面被还原为 Sm^{2+} ，使界面处 Sm^{2+} 含量增加，而 Sm^{3+} 含量降低，离子浓差就成为 Sm^{3+} 、 Sm^{2+} 扩散的驱动力。由于没有达到 Ca^{2+} 、 Li^+ 的还原电势，并不参与阴极反应，只起到了电荷载体的作用。随着熔盐中的 Sm^{3+} 逐渐消耗，至其扩散不足以满足阴极界面反应，导致阴极电极电势迅速增大。当阴极电极电势增大到 $-0.8\ \text{V}$ (vs. $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) 时， Sm^{2+} 开始在阴极界面处上发生欠电势还原，贴附在 Fe 电极表面生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金，熔盐中未被还原的 Sm^{3+} 继续被还原为 Sm^{2+} ，直至完全消耗，如图 10b 所示。此时电极电势受初始 SmF_3 浓度的影响很小，说明此阶段

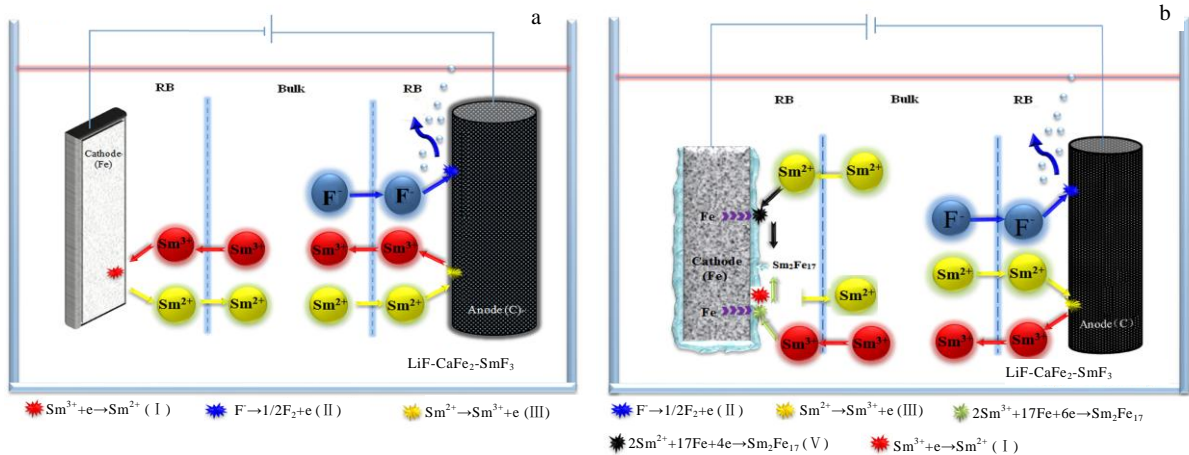


图 10 熔盐电解法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的机制示意图

Fig.10 Electrochemical reduction mechanism schematics for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy by molten salt electrolysis: (a) early stage and (b) late stage

式(4)不受 Sm^{2+} 在熔盐中扩散及原子在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 层中扩散控制，而受还原反应速度控制。从图 6 中发现第 2 个电势平台随着初始 Sm^{3+} 浓度的升高而增长，同时从图 8 中也发现随着初始 Sm^{3+} 浓度的升高 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层的厚度也随之增加。随着电解的进行，当熔盐中的 Sm^{2+} 含量逐渐降低，不足以满足阴极的还原反应时，导致阴极电极电势增加，从而进入第 3 个电势平台阶段，此阶段开始受 Sm^{2+} 在熔盐中的扩散影响。随着反应的进行， $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 层厚度增加使 Fe 向外扩散难度加大，当其厚度达到一定值后，原子在 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 层中扩散的扩散成为影响反应过程的因素，从而使阴极电极电势增加，最终到达 -1.08 V 时， Ca^{2+} 或 Li^+ 开始在阴极被还原并析出 Ca 或 Li。

3 结 论

- 1) 通过热重分析仪来研究不同配比熔盐的失重规律，确定 $\text{LiF}:\text{CaF}_2$ (摩尔比)=4:6 作为本研究的支持电解质。
- 2) 通过对熔盐氧分压检测，确定预电解时间应超过 2 h，才能达到净化电解质的目的。
- 3) 使用循环伏安法及方波伏安法研究 Sm^{3+} 在 W 与 Fe 阴极上的电化学行为，并通过恒电流法在 Fe 阴极上获得 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金相。
- 4) Sm^{3+} 的电化学还原分为 2 步，首先在 -0.33 V (vs. $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) 处发生 Sm^{3+} 还原为 Sm^{2+} 的可逆反应，然后在 -0.78 V (vs. $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) 处 Sm^{2+} 开始在阴极界面处上发生欠电势还原，在 Fe 电极表面生成 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金。
- 5) 在 $1160\text{ }^\circ\text{C}$ 下采用恒电流法在 -12.5 mA 的电流

下，电解 SmF_3 的初始浓度 $0.69 \times 10^{-5} \sim 2.78 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的熔盐，在阴极表面上成功地获得厚度为 $17.22 \sim 40.34\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金层。

参考文献 References

- [1] Sugimoto S. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2011, 44(6): 1
- [2] Kume M, Hayashi M, Yamamoto M *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2005, 41(10): 3895
- [3] Li G R, Zhang Z S, Su C Y *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(4): 1227
- [4] Solodovnikov A, Loewenhaupt M, Moze O *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 346(1-2): 38
- [5] Saito T, Motegi T. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 378(1-2): 274
- [6] Nouri K, Jemmali M, Walha S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 661: 508
- [7] Sugimoto S, Maeda T, Kobayashi R *et al. IEEE Transactions on Magnetics*[J], 2003, 39(5): 2986
- [8] Fukunaga H, Aikawa T, Nagaoka S *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 1996, 157-158: 105
- [9] Yamashita F, Ogushi M, Nakano M *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2007, 310(2): 2578
- [10] Takagi K, Nakayama H, Ozaki k *et al. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2012, 324(7): 1337
- [11] Shield J E. *Journal of Alloy and Compounds*[J], 1999, 291(1-2): 222
- [12] Le Breton J M, Crisan O. *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2003, 351(1-2): 59
- [13] Teresiak A, Kubis M, Mattern N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 274(1-2): 284
- [14] Kobayashi S, Kobayashi K, Nohira T *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2011, 158(7): E142
- [15] Yasuda K, Kobayashi S, Nohira T *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 106: 293
- [16] Iida Y, Nohira T, Ito Y. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48: 1531
- [17] Han W, Tian Y, Zhang M L *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28(2): 227
- [18] Liu Y L, Yuan L Y, Liu K *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 120: 369
- [19] Iida T, Nohira T, Ito Y. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48: 2517
- [20] Liu Y H, Yan Y D, Zhang M L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 772: 978
- [21] Iida T, Nohira T, Ito Y. *Electrochimica Acta*[J], 2001, 46: 2537
- [22] Massot L, Chamelot P, Taxil P. *Electrochimica Acta*[J], 2005, 50: 5510
- [23] Li Jiixin(李加新), Huang Zhigao(黄志高), Zhang Zhicheng(张志城) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(12): 2206
- [24] Zhou Lin(周林), Li Zong'an(李宗安), Chen Dehong(陈德宏) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2017, 41(2): 190
- [25] Massalski T B, Murray J L, Benett L H, *et al. Binary alloy Phase Diagrams*[M]. American Society for Metal, 1990: 12
- [26] Wang Changzhen(王常珍). *Research Methods in Metallurgical Physical*(冶金物理化学研究方法)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 251
- [27] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Method: Fundamentals and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000: 239
- [28] Li Di(李荻). *Electrochemistry Principle*(电化学原理)[M]. Beijing: Beihang University Press, 2008: 17

Mechanism of Single Sm₂Fe₁₇ Alloy Phase Prepared by Molten Salt Electrolysis

Ren Meng^{1,4}, Liu Yuechi⁵, Yan Qicao^{2,3}

(1. Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(2. Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, China)

(3. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing 100083, China)

(4. Advanced Technology & Materials Co., Ltd, Beijing 100081, China)

(5. Ganzhou Polytechnic, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Sm₂Fe₁₇ alloy layers of different thicknesses (17.22~40.34 μm) were obtained on the surface of Fe cathode in molten salt system of LiF-CaF₂-SmF₃ by constant current method. The electrochemical behavior of Sm³⁺ on W and Fe cathodes was studied by cyclic voltammetry and square wave voltammetry. The result shows that the reduction of Sm³⁺ to Sm⁰ on the iron electrode has two steps. Firstly, a soluble-soluble reaction occurs at -0.33 V (vs.Cr/Cr₂O₃) corresponding to the electroreduction of Sm³⁺ to Sm²⁺. Secondly, Sm²⁺ can be reduced at -0.78 V (vs.Cr/Cr₂O₃) on the iron electrode in LiF-CaF₂-SmF₃ melts due to the lower activity of metallic samarium in the Sm₂Fe₁₇ alloy, comparing with that of samarium metal, which makes samarium in Sm-Fe alloy more stable.

Key words: molten salt electrolysis; Sm₂Fe₁₇; LiF-CaF₂; chronopotentiometry; pre-electrolysis

Corresponding author: Yan Qicao, Ph. D., Research Assistant, Ganjiang Innovation Academy, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341000, P. R. China, Tel: 0086-797-4565905, E-mail: qcyan@gia.cas.cn