

NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃ 熔盐体系电解制备 Nd-Al 合金及机理

耿傲¹, 何几文¹, 刘欢¹, 华中胜^{1,2}, 张梦龙¹, 徐亮^{1,2}

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

(2. 安徽工业大学 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 在 700 °C 的 NaCl-KCl 体系中, 采用循环伏安法、方波伏安法和开路计时电位法等电化学测试方法研究了钨电极上 Nd(III) 的电化学行为以及与 Al(III) 共沉积的电化学过程。结果表明: 在低扫描速率 (0.1~0.5 V·s⁻¹) 下, NaCl-KCl-NdCl₃ 熔盐中 Nd(III) 的还原是一步交换 3 个电子的准可逆过程, 该还原过程由扩散步骤控制, 扩散系数约为 1.2×10⁻⁵ cm²·s⁻¹。将 AlCl₃ 引入 NaCl-KCl-NdCl₃ 熔体后, 循环伏安、方波伏安以及开路计时电位测试结果表明, 电解过程中形成了 3 种 Nd-Al 金属间化合物 (Nd₃Al₁₁、NdAl₃ 和 NdAl₂), 其形成机理为 Nd 在预先沉积的 Al 上发生欠电位沉积。通过电动势法, 计算了 700 °C 时 Nd-Al 金属间化合物的热力学参数, 如两相共存下 Nd 的活度和相对偏摩尔吉布斯自由能以及 Nd-Al 金属间化合物的标准吉布斯自由能。在 -2.3 V 下进行恒电位电解 5 h 制备了 Nd-Al 合金, 所得合金由 Nd₃Al₁₁、NdAl₃、NdAl₂ 和 Al 4 种物相组成。

关键词: 熔盐电解; Nd-Al 合金; 电化学行为; 金属间化合物; 欠电位沉积

中图分类号: TF845

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)07-2462-08

铝合金是当前应用最为广泛、最经济适用的一种合金材料, 具有高比强度和高耐磨性等特点^[1,2]。研究表明, 在铝合金中添加稀土元素 Nd 可以提高其拉伸强度和塑性, 使合金铸件的机械性能有所提高以满足更广泛应用的要求^[3-5]。同时, Nd 作为乏燃料中存在的一种元素, 将其提取并制备成合金, 对解决乏燃料对地球环境的危害具有重要的作用^[6]。

熔盐电解法在制备稀有金属^[7]、稀土金属及其合金方面具有工艺简单、成本低廉、产品质量高的优点^[8-10], 从而受到研究者们越来越多的关注。Vandarkuzhali 等^[11]在 LiCl-KCl-NdCl₃ 熔体中研究了铝电极上 Nd(III) 的电极反应, 确定了不同 Nd-Al 金属间化合物的还原电位并计算出了 Nd 在不同 Nd-Al 金属间化合物中的活度。Yan 等^[12]在熔融 LiCl-KCl-AlCl₃-NdCl₃ 中, 通过共沉积的方法, 获得了具有 NdAl₂、NdAl₃、Al 和 Nd 相的 Al-Li-Nd 合金。Gibilaro 等^[13]在 LiF-CaF₂-AlF₃-NdF₃ 体系于钨电极上使 Nd 和 Al 共沉积制备出了 Nd-Al 合金。Chen 等^[14]在 LiF-CaF₂-AlF₃-Nd₂O₃ 体系中通过恒电位电解得到了具有不同相组成的 Nd-Al 合金。廖春发等^[15]在 Na₃AlF₆-AlF₃-MgF₂-LiF 氟化物体系中加入

Al₂O₃、Nd₂O₃ 进行恒压电解, 使 Nd(III) 离子通过铝热还原的形式进入合金, 制得了 Nd-Al 合金。

NaCl-KCl 体系是熔盐电解的常用体系, 具有原料成本低、体系稳定的优点^[16]。Li 等^[17]在 NaCl-KCl-NdCl₃ 体系中, 以液态 Al 为阴极, 采用间歇式恒电流电解制备了 Nd-Al 合金。然而, 目前有关 NaCl-KCl 熔盐体系中电解制备 Nd-Al 合金的研究尚不多见。因此, 本工作重点研究了 NaCl-KCl 熔盐体系中 Nd(III) 的电化学行为以及 Nd-Al 合金的电化学形成机理, 并通过电动势法确定了不同 Nd-Al 金属间化合物的热力学参数, 最后在 NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃ 熔盐中采用恒电位电解的方式制备了 Nd-Al 合金。本研究结果对于深入理解氯化物熔盐体系中稀土元素的电化学提取过程、丰富 Nd-Al 合金热力学基础数据具有重要的理论意义, 也为熔盐电解法生产 Nd-Al 合金提供了理论与实验依据。

1 实验

电解实验装置原理图见图 1。钨丝 ($d=1$ mm, 纯度 99.99%), 石墨棒 ($d=6$ mm, 光谱纯, 北京晶龙特

收稿日期: 2019-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51204002, U1703130); 高校优秀青年人才支持计划项目 (gxyq2018012); 冶金工程与资源综合利用安徽省重点实验室开放基金 (SKF18-01, SKF19-05)

作者简介: 耿傲, 男, 1996 年生, 硕士生, 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032, 电话: 0555-2311571, E-mail: ahutga@126.com

碳厂), 银丝 ($d=1\text{ mm}$, 纯度 99.999%); NaCl 和 KCl (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), NdCl₃ (纯度 99%, 国药集团化学试剂有限公司), AlCl₃ (纯度 99%, 国药集团化学试剂有限公司), 高纯氩气 (纯度 99.999%, 南京特种气体厂有限公司)。

使用带 PowerSuite 软件包的 PARSTAT2273 电化学工作站 (Ametek 公司, 美国) 进行电化学测试与电解。采用 X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克公司, 德国) 分析合金的晶体结构。利用扫描电子显微镜和能量色散 X 射线光谱 (SEM-EDS, 日本电子株式会社, 日本) 观察合金微观结构并进行微区化学分析。

以摩尔比为 50.6:49.4 的 NaCl-KCl 作为电解质, 在 200 °C 下真空干燥 48 h 除去水分, 混合均匀后装入刚玉坩埚, 在 300 °C 电阻炉中保温 12 h 进一步脱水。然后在 700 °C 下于 -2.10 V 预电解 3 h, 以消除 NaCl-KCl 熔盐中其它金属离子杂质的干扰。Nd(III) 和 Al(III) 离子分别以无水 NdCl₃ 和 AlCl₃ 的形式加入到熔盐中。电化学测试采用三电极体系, 以钨丝为工作电极、石墨棒作辅助电极、Ag/AgCl 作参比电极。所有实验均在高纯氩气保护中进行。电解所得产物用去离子水除去表面附着的熔盐, 然后在无水乙醇中进行超声清洗, 在 60 °C 下进行真空干燥后用于 XRD 和 SEM-EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安测试

图 2 为 700 °C 下在 NaCl-KCl 熔盐中添加 NdCl₃ 前后钨电极上测得的循环伏安曲线。其中, 虚线是添

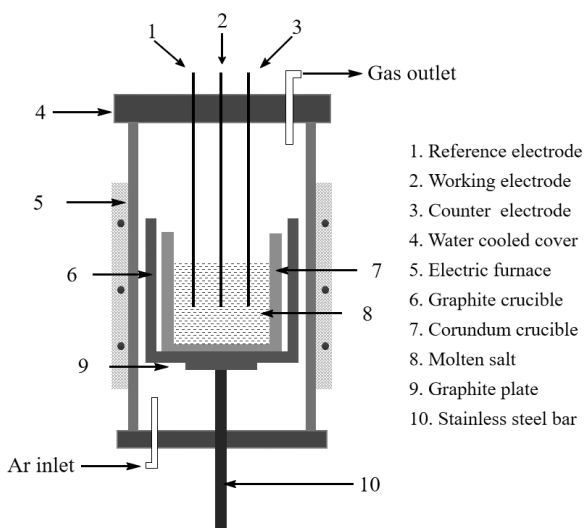


图 1 实验装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental device

加 NdCl₃ 前的循环伏安曲线。在 -2.20 V 处出现的阴极峰 A₁ 对应 Na(I) 的还原, 相应阳极峰 A₂ 为金属 Na 的氧化。除了氧化还原峰 A₁/A₂ 之外, 电化学窗口中没有出现其它的反应信号, 说明此熔盐较为纯净, 可作为本实验中的基础盐。实线是在熔盐中加入 NdCl₃ 后的循环伏安曲线, 在 -2.1~ -2.0 V 区间观察到一对新的氧化还原峰 B₁/B₂, 对应于 Nd(III) 的还原和随后 Nd 金属的氧化。但由于 Nd 和 Na 的还原电位非常接近, 导致氧化还原峰 B₁/B₂ 与氧化还原峰 A₁/A₂ 有所重叠, 并且还原峰 B₁ 不是很明显。Hua 等^[18] 在研究 Mg-Nd 合金的电解过程中也发现了类似的现象。通过对比文献中的循环伏安测试数据^[17,18], 可确定 Nd 的氧化峰与还原峰之间的电位差, 据此即可读取本实验中还原峰 B₁ 的峰电流和峰电位。此外, 在加入 NdCl₃ 后的循环伏安图中只观察到一对新的氧化还原峰 B₁/B₂, 由此可判断 Nd(III) 在钨电极上还原为 Nd(0) 是一步进行的。这与前人的研究结果是一致的^[17,18]。该氧化还原反应可表示如下:



图 3a 为 700 °C 时 NaCl-KCl 体系中, 加入 NdCl₃ 后钨电极上 ($d=1\text{ mm}$) 测得的不同扫描速率的循环伏安曲线 (为了使氧化还原峰 B₁/B₂ 更加明显, 将 NdCl₃ 的浓度增加到了 1.0%, 摩尔分数)。从图中可以看出, 在 0.1~0.5 V/s 的扫描速率范围内, 随着扫描速率的增加, 峰值电位发生了较小的偏移。结合图 3b 中, 阴极峰电位 (E_{pc}) 与扫速的对数 $\log v$ 成线性关系, 因此判断 Nd(III) 还原成金属 Nd 的过程为准可逆过程^[18,19]。图 3c 表明了阴极峰电流 (I_{pc}) 与扫速的平方根近似呈直线关系, 由此可说明 Nd(III) 的电化学还原过程受扩散步骤控制^[20]。对于可溶-不可溶体系, 可由 Berzins-Delachay 方

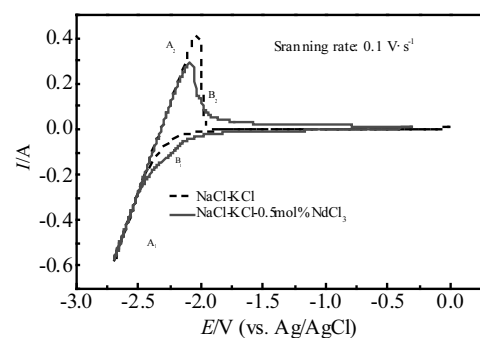


图 2 700 °C 时 NaCl-KCl 体系中, 加入 0.5%NdCl₃ (摩尔分数) 前后钨丝电极上 ($S=0.322\text{ cm}^2$) 测得的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms measured on a tungsten electrode ($S=0.322\text{ cm}^2$) before and after addition of 0.5% NdCl₃ in NaCl-KCl system

程^[21]计算得到 Nd(III)在熔盐中的扩散系数 D 约为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

$$I_p = -0.61nFSC^0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

式中, I_p 为峰电流; n 为得失电子数; F 是法拉第常数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$); S 表示电极表面积(cm^2); C^0 表示摩尔浓度($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$); R 为摩尔气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]; T 代表热力学温度(K); v 是扫描速率($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$); D 为扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

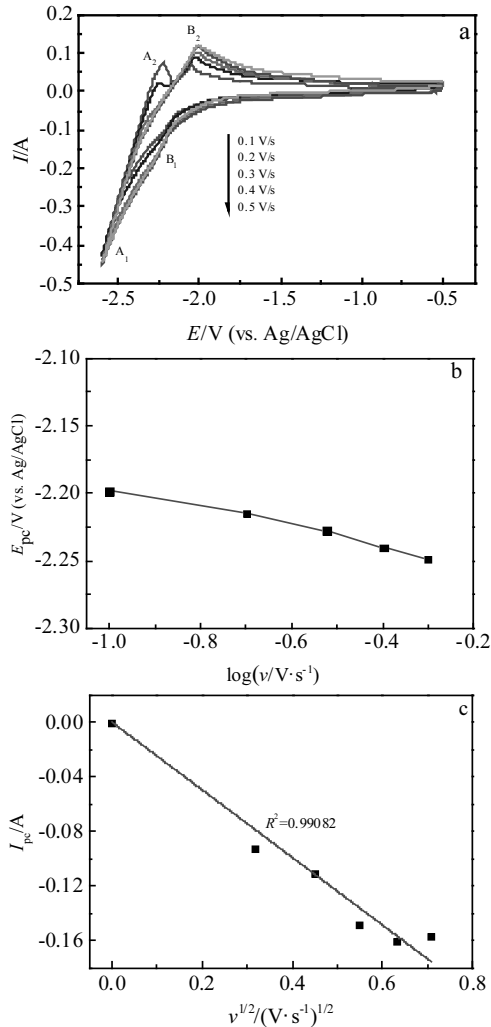


图 3 700 °C 时加入 1.0 mol%NdCl₃ 后钨丝电极上 ($S=0.322 \text{ cm}^2$) 测得的不同扫描速率下的循环伏安曲线、不同扫描速率下 Nd(III)的阴极峰电位与扫描速率对数的关系及不同扫描速率下 Nd(III)的阴极峰电流与扫描速率平方根的关系

Fig.3 Cyclic voltammograms at different scan rates (0.1~0.5 $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) measured on a tungsten electrode ($S=0.322 \text{ cm}^2$) after addition of 1.0 mol% NdCl₃ in a NaCl-KCl system (a); relationship between the cathodic potential and the logarithm of the scan rate (b); relationship between cathodic peak current and the square root of the scan rate (c)

在 NaCl-KCl-0.5%NdCl₃ 熔盐中加入 0.5%AlCl₃ 后进行循环伏安测试, 结果如图 4a 所示。从图中可以看出, 熔盐中加入 AlCl₃ 后测得循环伏安曲线 (实线) 出现了几对新的氧化还原峰。为了更清楚的观察 Nd(III) 和 Al(III) 在钨电极上的析出电位以及 2 种离子在电极上形成不同金属间化合物的氧化还原电位, 在不同电位范围下进行循环伏安测试, 结果如图 4b 所示。从图中可以较为清楚的分辩几对新的氧化还原信号 A₁/A₂、B₁/B₂、C₁/C₂、D₁/D₂、E₁/E₂、F₁/F₂ 和 G₁/G₂。如前所述, A₁/A₂ 和 B₁/B₂ 分别对应 Na(I)/Na(0) 以及 Nd(III)/Nd(0) 的氧化还原。F₁/F₂ 则对应于 Al(III) 的还原及金属 Al 的氧化^[22]。由于少量的 Al 与钨电极形成合金, 因此, 比氧化还原峰 F₁/F₂ 电位更正的位置出现了一对不明显的氧化还原峰 G₁/G₂, 对应于 Al-W 合金的沉积与溶解。这与 Su 等人研究 Dy-Al 合金的沉积时观察到的现象类似^[23]。由以上可推断出, 在 -1.3~-1.6 V(vs. Ag/AgCl) 之间出现的 3 对氧化还原信号 (C₁/C₂、D₁/D₂ 与 E₁/E₂) 则对应不同 Nd-Al 金属间化合物的形成和溶解。

根据 Nd 和 Al 的相图, 在 700 °C 下可以形成 5 种 Nd-Al 金属间化合物。然而, 循环伏安测试只检测到了 3 个对应 Nd-Al 金属间化合物的信号。这可能是由于其它的 Nd-Al 金属间化合物的沉积电位与信号 C₁/C₂、D₁/D₂ 和 E₁/E₂ 非常接近, 或者其它 Nd-Al 金属间化合物的形成非常缓慢, 导致这些 Nd-Al 金属间化合物对应的信号不能被检测到^[18,24]。此外, 将 AlCl₃ 加入到 NaCl-KCl-NdCl₃ 熔盐中后, 金属 Nd 氧化为 Nd(III) 的阳极电流 (阳极峰 B₂) 显著降低。这是由于在熔盐中加入 AlCl₃ 后, 一部分沉积的 Nd 与 Al 形成合金, Nd(0) 被氧化成 Nd(III) 的量减少, 因此相应的氧化信号有所降低。

2.2 方波伏安测试

由于循环伏安曲线中一些阴极峰彼此重叠, 为了进一步明确不同 Nd-Al 金属间化合物的还原电位, 因此采用比循环伏安法更灵敏的方波伏安法^[25], 研究了 NaCl-KCl 体系中 Nd(III) 和 Al(III) 在钨电极上的阴极还原过程。图 5 为 700 °C 下在 NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃ 体系中的钨电极上测得的方波伏安曲线。从图中可以观察到 7 个较为明显的峰。阴极峰 A 对应 Na(I) 还原为 Na(0) 的反应, 峰 B 对应 Nd(III) 还原为 Nd(0) 的反应。除了阴极峰 A、B 之外, 峰 F 对应于 Al(III) 到 Al(0) 的还原, 峰 G 对应于 Al-W 合金的还原。剩余的其他 3 个阴极峰中, 峰 C、D 和 E 与不同的 Nd-Al 金属间化合物的形成相关。将 B~G 6 个阴极峰的还原电位列于表 1 中, 并与图 4b 中循环伏安测试的结果对比, 两者结果一致。

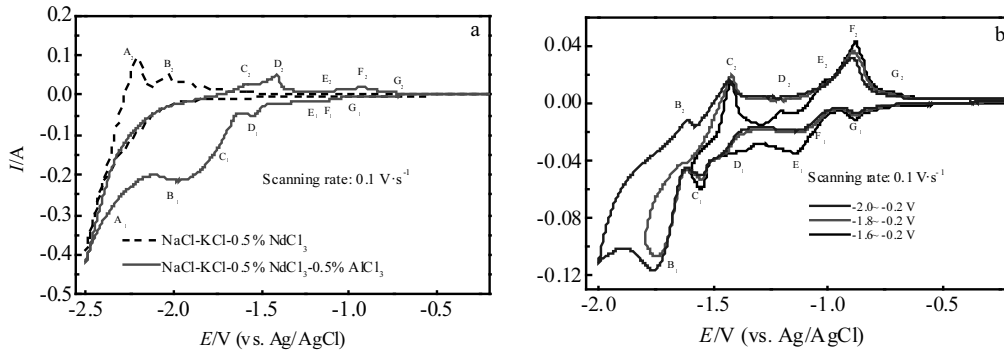


图4 700 °C时 NaCl-KCl-NdCl₃ 体系中, 加入 0.5%AlCl₃ 前后钨丝电极上($S=0.322\text{ cm}^2$)测得的循环伏安曲线及不同电位范围的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms measured on a tungsten electrode ($S=0.322\text{ cm}^2$) before and after introduction of 0.5%AlCl₃ into the NaCl-KCl-NdCl₃ melt (a); cyclic voltammograms measured on a tungsten electrode ($S=0.322\text{ cm}^2$) at different reversal potentials in a NaCl-KCl-NdCl₃ melt at 700 °C (b)

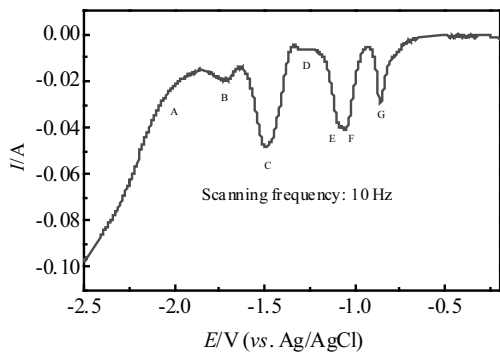


图5 700 °C时 NaCl-KCl-NdCl₃ 体系中, 加入 0.5%AlCl₃ 后钨丝电极上($S=0.322\text{ cm}^2$) 测得的方波伏安曲线

Fig.5 Square wave voltammetry measured on a tungsten electrode ($S=0.322\text{ cm}^2$) after introduction of 0.5% AlCl₃ into the NaCl-KCl-NdCl₃ melt at 700 °C

2.3 开路计时电位测试

开路计时电位法可以研究金属间化合物的形成并计算其形成过程的吉布斯能^[26]。为了研究 Nd-Al 合金的电化学沉积过程, 在 NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃ 熔盐中的钨电极上采用开路计时电位测试。首先, 在 700 °C 下于 -2.7 V (vs.Ag/AgCl) 恒电位电解 30 s 将合金薄膜样品沉积在工作电极上, 然后记录电极的开路电位与时间的关系。在测试过程中, 金属沉积在电极上, 电极电位逐渐转变为正值, 当工作电极表面上的 2 个相处于平衡状态时, 可以观察到一系列连续的电位平台。

图 6 为 700 °C 下在 NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃ 体系中的钨电极上测量的开路计时电位曲线。开始时, 电位保持在约 -2.27 V 的平台 A, 对应于金属 Na 的溶解。之后, 可以在 -1.94、-1.72、-1.47、-1.06 和 -0.97 V 处观察到 5 个平台 B、C、D、E 和 F。平台 B 对应于

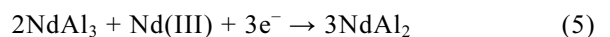
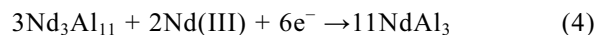
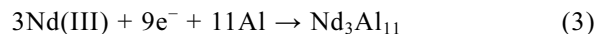
表 1 循环伏安测试和方波伏安测试结果

Table 1 Results obtained by cyclic voltammetry and square wave voltammetry

Reduction peak	B	C	D	E	F	G
Potential in cyclic voltammetry/V	-1.82	-1.58	-1.36	-1.15	-1.08	-0.89
Potential in square wave voltammetry/V	-1.72	-1.49	-1.28	-1.09	-1.05	-0.86

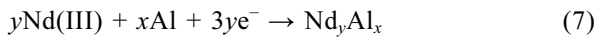
Nd(0)/Nd(III)的溶解。3 个平台 C、D 和 E 分别与不同 Nd-Al 金属间化合物的共存状态相关。平台 F 与 Al 的溶解有关^[16]。由此可知, 开路计时电位测试与循环伏安和方波伏安分析结果吻合。根据 Nd-Al 相图, 此温度下二元体系中存在 5 种固体金属间化合物, 位于 -1.06 V 的平台 E 应与金属间化合物 Nd₃Al₁₁ 有关, 因为它是 Al 成分最高的化合物, 因此最先被还原。所以,

可以推测平台 C 和 D 分别对应于 NdAl₂ 和 NdAl₃, 此过程的平衡反应如下:

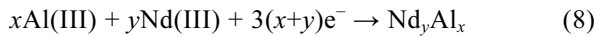


从开路式计时电位的结果来看, Nd-Al 合金的电化学共沉积过程包括 2 个连续的步骤。首先 Al(III)在

钨电极上的还原形成金属 Al 并包覆钨电极表面形成类似 Al 的电极。随后 Nd(III) 在 Al 电极上欠电位沉积形成 Nd-Al 合金。该过程可表示如下:



整体反应:



此时 Nd(III) 和 Al(III) 的共沉积与 Nd(III) 在活性 Al 阴极上的欠电位沉积基本相同。由于去极化作用, 与 Nd 在钨电极上的沉积相比, Nd(III) 与 Al(III) 的共沉积使得 Nd 在更正的电位下沉积^[18]。因此, 在 NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃ 体系下, 循环伏安曲线中 Nd(III) 的还原峰和 Nd(III) 的氧化峰以及开路计时电位曲线中金属 Nd 的溶解平台都出现了向正偏移的现象。

此外, 通过开路计时电位中获得的纯 Nd 平衡电势以及不同平台之间的电势差, 可以计算 700 °C 下 Nd-Al 合金中的 Nd 的活度和相对偏摩尔吉布斯自由能。关系式^[26]如下:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Nd}} = -3F\Delta E = RT \ln a_{\text{Nd}} \quad (9)$$

式中, a_{Nd} 为 Nd-Al 合金中 Nd 的活度, 以纯 Nd 为标准状态; $\Delta \bar{G}_{\text{Nd}}$ 是 Nd-Al 合金中 Nd 的相对偏摩尔吉布斯自由能。计算出的结果列于表 2 中, 可以看出 Nd 在两相共存状态下的活性的数量级为 $10^{-4} \sim 10^{-14}$ 之间。根据计算所得相对偏摩尔吉布斯自由能, 可估算出 700 °C 时 Nd-Al 金属间化合物形成的标准摩尔吉布斯自由能^[27]。表 3 列出了计算公式以及各 Nd-Al 金属间化合物形成的标准摩尔吉布斯自由能(ΔG_f^\ominus)。

2.4 Nd-Al 合金制备

在含有 1.5%NdCl₃ 和 1.5%AlCl₃ 的 NaCl-KCl 熔盐中, 于 700 °C 的钨电极上选择 -2.3 V 进行恒电位电解 5 h

制备了 Nd-Al 合金, 图 7 为阴极合金产物的 XRD 图谱。可以看出, 合金中包含 NdAl₃、NdAl₂ 和 Al 相, 分别对应于开路计时电位分析中的平台 C、D 和 F。除了这三相外, 还有一些未知的衍射峰 (XRD 数据库中无法识别出), 通过与 Li 等^[17] 在电解制备 Nd-Al 合金时测得的 XRD 进行对比, 可以确定这些峰应为金属间化合物 Nd₃Al₁₁ 的衍射峰。XRD 分析结果说明, 阴极合金产物由 Nd₃Al₁₁、NdAl₃、NdAl₂ 和 Al 组成, 这与电化学测试结果一致。

为了进一步检测阴极合金中 Nd 和 Al 元素的分布, 采用 SEM-EDS 对合金的微观形貌和微区化学组成进行了分析, 结果如图 8 所示。由 Nd-Al 合金产物及其截面的 SEM 照片 (图 8a 和 8b) 可以看出, 实验条件下生成的 Nd-Al 合金呈颗粒状。据此可以推断: 在 700 °C 的电解温度下, Al(III) 离子会先在钨电极上还原为金属 Al, 随后 Nd(III) 离子在预先析出的 Al 上发生欠电位

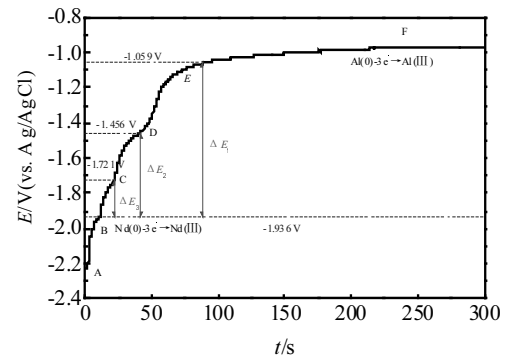


图 6 700 °C 时 NaCl-KCl-1.5%NdCl₃ 熔盐中加入 1.5%AlCl₃ 的开路计时电位测试

Fig.6 Open circuit chronopotentiometry of 1.5%AlCl₃ into the NaCl-KCl-1.5%NdCl₃ melt (potentiostatic electrolysis is -2.7 V for 30 s)

表 2 Nd 在两相共存状态下的热力学参数

Table 2 Thermodynamic properties of Nd in the two-phase coexistence states

Plateau	E/V (vs. Ag/AgCl)	E/V (vs. Nd(III)/Nd)	$\Delta \bar{G}_{\text{Nd}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	a_{Nd}
B	-1.936±0.001	-	-	-
C	-1.721±0.004	0.215±0.005	-62.23±1.45	4.56×10^{-4}
D	-1.456±0.002	0.480±0.003	-138.94±0.87	3.47×10^{-8}
E	-1.059±0.001	0.877±0.002	-253.85±0.58	2.35×10^{-14}

表 3 Nd-Al 金属间化合物的标准摩尔吉布斯自由能

Table 3 Standard molar Gibbs energies of formation for Nd-Al intermetallic compounds

Intermetallic compounds	Equation	$\Delta G_f^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Nd ₃ Al ₁₁	$\Delta G_f^\ominus(\text{Nd}_3\text{Al}_{11}) = -3F\Delta E_1$	-253.85±0.58
NdAl ₃	$\Delta G_f^\ominus(\text{NdAl}_3) = 1/11[3\Delta G_f^\ominus(\text{Nd}_3\text{Al}_{11}) - 6F\Delta E_2]$	-94.49±0.32
NdAl ₂	$\Delta G_f^\ominus(\text{NdAl}_2) = 1/3[2\Delta G_f^\ominus(\text{NdAl}_3) - 3F\Delta E_3]$	-83.74±0.70

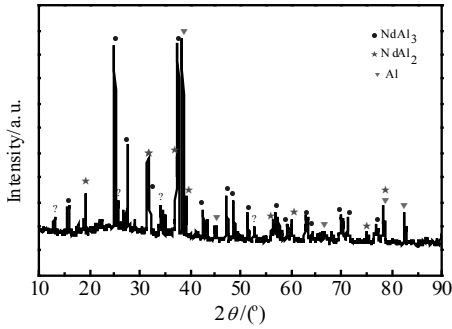


图7 阴极产物的XRD图谱

Fig.7 XRD pattern of cathodic products

沉积并形成固态合金, 当合金颗粒长大到一定程度后便脱落电极表面而进入熔盐。由背散射电子照片中合金颗粒的灰度变化规律可以看出: 阴极产物的物相组成有4种, 分别对应于图8b中的点A、B、C和D。这4个点的EDS分析结果如图8c~8f所示, 可以发现阴极合金主要由Nd和Al组成, 颜色越深的部分Al的含量越高。其中, 点A的EDS定量分析结果显示为纯Al; 点B的Al和Nd原子比接近2:1, 对应金属间化合物NdAl₂; 点D的Al和Nd原子比约为3:1, 对应金属间化合物NdAl₃; 而点C处的Al和Nd原子比约为4:1, 与金属间化合物Nd₃Al₁₁中的原子比例接

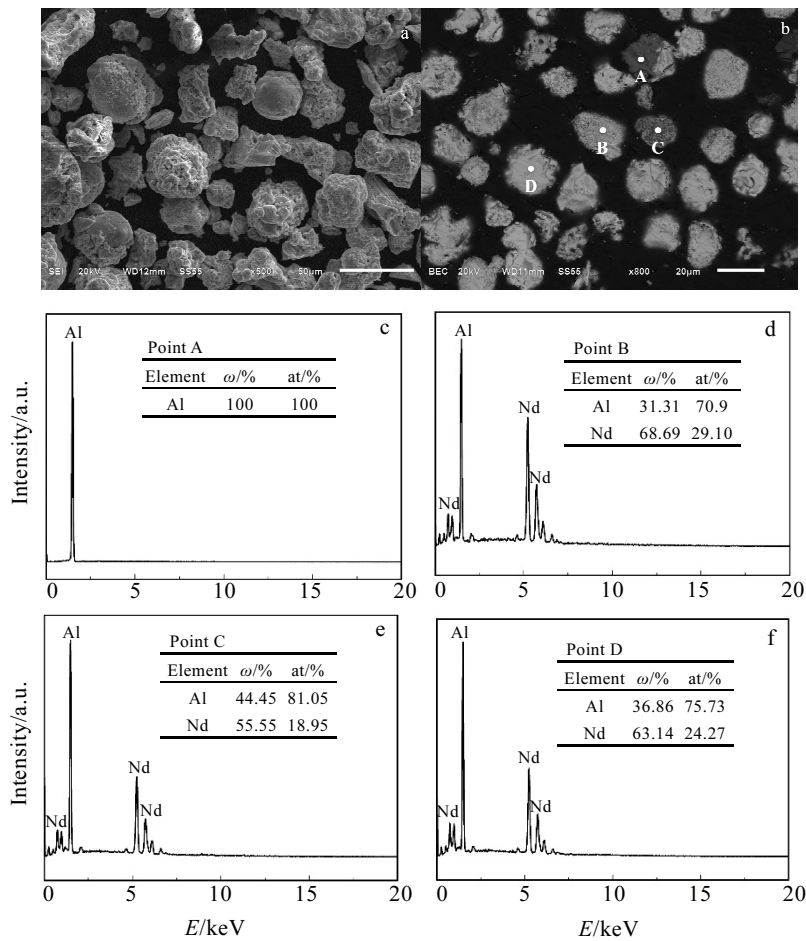


图8 产物合金的SEM照片和标记的A、B、C及D点的EDS分析结果

Fig.8 SEM images of morphology (a) and cross-section (b); EDS analysis (c~f) of the points labeled as A, B, C and D for the Nd-Al alloy

近, 这也进一步说明 XRD 图谱中未明确的峰应为Nd₃Al₁₁衍射峰。SEM-EDS结果证实, 合金由Nd₃Al₁₁、NdAl₃、NdAl₂和Al这4种不同的相组成, 这与电化学测试及XRD的分析结果相吻合。

3 结论

1) 在700 °C的NaCl-KCl熔盐中, Nd(III)在钨电极上的起始还原电位为-2.1 V (vs.Ag/AgCl); Nd(III)还原为金属Nd是一步得到3个电子的还原过程; 在低扫描速率(0.1~0.5 V·s⁻¹)下, 该还原过程是受扩散控制的准可逆过程, Nd(III)离子在熔盐中的扩散系数约为

$1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2) NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃体系中, Nd-Al合金的形成过程为Al(III)在钨电极上先被还原成金属Al, 然后Nd(III)再在预先析出的Al上发生欠电位沉积生成3种金属间化合物(Nd₃Al₁₁、NdAl₃、NdAl₂)。此外, 通过电动势法获得了不同Nd-Al金属间化合物中Nd的活度和在Al相中的偏摩尔吉布斯能以及合金形成的标准摩尔吉布斯自由能。

3) 在700 °C的NaCl-KCl-1.5%NdCl₃-1.5%AlCl₃熔盐体系中, 于-2.3V(vs.Ag/AgCl)进行恒电位电解5 h可制备出Nd-Al合金。所得合金主要由Nd₃Al₁₁、NdAl₃、NdAl₂和Al相组成。在NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃熔盐中通过共电沉积的方法可制备得到Nd-Al合金。

参考文献 References

- [1] Li Jidong(李继东), Wang Xuelian(王雪莲), Cao Wenliang(曹文亮) et al. *Univ Sci Technol Liaoning*(辽宁科技大学学报)[J], 2011, 34(1): 28
- [2] Xue Y, Wang Q, Yan Y D et al. *Chinese Journal Inorganic Chemistry*[J], 2013, 29(9): 1947
- [3] Wang J, Dong H, Wang L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 507(1): 178
- [4] Huang Xiaofeng(黄晓锋), Wang Qudong(王渠东), Zeng Xiaoqin(曾小勤) et al. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*(中国稀土学报)[J], 2004, 22(3): 361
- [5] Jin L, Kang Y B, Chartrand P et al. *Calphad*[J], 2011, 35(1): 30
- [6] Xue Yun(薛云), Zhou Zhiping(周志萍), Yan Yongde(颜永得) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2014, 30(9): 1674
- [7] Shen Yuanyuan(申园园), Chen Chaoyi(陈朝轶), Li Junqi(李军旗) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1671
- [8] Konishi H, Nohira T, Ito Y. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(5): 563
- [9] Chen Y, Xu Q, Song Q et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(7): D380
- [10] Wang Shidong, Li Quan, Ye Xiushen et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(7): 1623
- [11] Vandarkuzhali S, Chandra M, Ghosh S et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 145: 86
- [12] Yan Y D, Xu Y L, Zhang M L et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 433(1-3): 152
- [13] Gibilaro M, Massot L, Chamelot P et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2008, 382(1): 39
- [14] Chen Z, She C, Zheng H et al. *Electrochimica Acta*[J], 2018, 261: 289
- [15] Liao Chunfa(廖春发), Luo Linsheng(罗林生), Wang Xu(王旭) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(12): 3523
- [16] He J, Hua Z, Lu H et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165(11): E598
- [17] Li X, Yan Y D, Zhang M L et al. *RSC Advances*[J], 2014, 4(76): 40 352
- [18] Hua Z, Liu H, Wang J et al. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2017, 5(9): 8089
- [19] Vandarkuzhali S, Gogoi N, Ghosh S et al. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 59: 245
- [20] Li M, Liu B, Ji N et al. *Electrochimica Acta*[J], 2016, 193: 54
- [21] Bard A J, Faulkner L R. *Student Solutions Manual: to Accompany Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications Second Edition*[M]. New York: John Wiley, 2002: 145
- [22] Yan Y D, Tang H, Zhang M L et al. *Electrochimica Acta*[J], 2012, 59: 531
- [23] Su L L, Liu K, Liu Y L et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 147: 87
- [24] Castrillejo Y, Fernández P, Medina J et al. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(24): 8638
- [25] Jiang Tao(姜涛), Tian Jie(田杰), Wang Ning(王宁) et al. *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2016, 32(10): 2531
- [26] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado E et al. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(10): 1941
- [27] Han W, Zhao Q, Wang J et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2017, 35(1): 90

Preparation and Reaction Mechanism of Nd-Al Alloys by Electrolysis in Molten NaCl-KCl-NdCl₃-AlCl₃

Geng Ao¹, He Jiwen¹, Liu Huan¹, Hua Zhongsheng^{1,2}, Zhang Menglong¹, Xu Liang^{1,2}

(1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

(2. Anhui Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering & Resources Recycling,
Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

Abstract: The electrochemical behaviors of Nd(III) on tungsten electrode and its co-deposition with Al(III) in NaCl-KCl salts at 700 °C were investigated by a series of electrochemical techniques such as cyclic voltammetry, square wave voltammetry and open-circuit chronopotentiometry, and then Nd-Al alloy were prepared via direct co-deposition of Nd and Al on the inert electrode. The results show that the reduction of Nd(III) in NaCl-KCl-NdCl₃ melts is a one-step process with three electrons exchanging, and the reaction is an irreversible process controlled by diffusion at low scanning rates (0.1~0.5 V/s) with the calculated diffusion coefficient being approximately $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. After AlCl₃ introduced into the NaCl-KCl-NdCl₃ melts, the curves of cyclic voltammetry, square wave voltammetry and open-circuit chronopotentiometry indicate that three kinds of Nd-Al intermetallic compounds (Nd₃Al₁₁, NdAl₃ and NdAl₂) are formed. It can be deduced that the underpotential deposition of Nd occurs on the tungsten electrode covered with the pre-deposited metal Al from the open circuit chronopotentiometry. Based on the results of open circuit chronopotentiometry, the thermodynamic properties of Nd-Al intermetallic compounds are determined by electromotive force measurement at 700 °C, such as the activity of Nd in two-phase coexisting state and relative partial molar Gibbs energies, as well as the standard Gibbs energies of Nd-Al intermetallic compound. Finally, potentiostatic electrolysis was carried out at -2.3 V for 5 h to prepare Nd-Al alloys. X-ray diffraction (XRD) and scan electron micrograph (SEM)-energy dispersive spectrometry (EDS) analysis indicate that the obtained alloys are mainly composed of Nd₃Al₁₁, NdAl₃, NdAl₂ and Al phases.

Key words: molten salt electrolysis; Nd-Al alloys; electrochemical behavior; intermetallic compounds; underpotential deposition

Corresponding author: Hua Zhongsheng, Ph. D., Associate Professor, School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, P. R. China, Tel: 0086-555-2311571, E-mail: huazs83@163.com