

熔盐电解法制备镧合金的研究进展

康佳, 闫奇操, 刘玉宝, 于兵, 赵二雄, 张全军, 黄海涛

(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: 镧是一种重要的稀土元素, 储量丰富, 且应用面广。其中镧合金在储氢材料、磁制冷、金属靶材、钢铁改质等领域有着广泛的应用。熔盐电解是制备镧合金的主要方法之一, 本文系统介绍了该方法制备 La-Zn、La-Cu、La-Ni、和 La-Al 合金的研究进展, 同时总结了镧离子在不同熔盐体系中的电化学行为研究成果, 并对产品在其应用领域的发展现状进行总结与评价。最后对未来的基础与应用研究方向提出了建设性的建议。

关键词: 熔盐电解法; 镧合金; 电化学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.019

中图分类号: TD983; TF111 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0110-06

稀土元素镧 (La) 的合金具有能量密度高, 磁热效应和电磁参数优异的特点, 被广泛用于储氢材料、磁制冷材料、屏蔽涂料及金属靶材等领域^[1]。氟镧矿是很罕见的天然稀土氟化物^[2], 主要分布于新疆、河北、河南和内蒙古等地^[3], 其中内蒙古白云鄂博矿是世界最大的稀土资源共生矿, 镧和铈的储量尤为丰富^[4], 为稀土镧及镧合金的研究提供了丰富的资源条件。金属镧具有较低熔点和蒸气压, 导致金属镧难于提取^[5], 镧合金制备方面也属于研究难点。目前镧合金的制备方法有固相扩散法^[6]、熔炼法^[7]、熔盐电解法^[8]。由于熔盐电解法具有电解质导电性好、电流效率高、能耗低等优点, 因此被广泛应用于制备镧及其合金^[9]。目前, 熔盐电解法制备的镧合金主要有 La-Zn, La-Cu, La-Ni, La-Al。本文重点总结了熔盐电解法制备镧合金的研究进展, 同时对镧离子在不同电极上的电化学行为方面的研究进行了总结^[10], 为镧多元合金共沉积产业方向提供了理论基础, 通过控制不同技术参数来实现镧多元合金的共沉积制备, 提高镧合金的产品质量, 降低生产成本, 为先进材料的研发提供优质原料保证, 并且

本文能够提出熔盐电解法制备镧合金过程中存在的问题及解决办法, 这对高质量镧合金制备的未来发展起到了推动性的作用, 具有巨大的指导意义。

1 熔盐电解法制备稀土合金的概述

1875 年, 就有科研人员对熔盐电解法制备稀土金属进行研究。此后, 由于熔盐电解法具有可实现连续生产, 流程短, 生产效率高等优点, 研究人员们使用熔盐电解法成功制备了稀土-镁合金、稀土-铝合金、稀土-铜合金、稀土-铁合金等^[11-12]。熔盐电解法按照工艺的不同, 可分为: 电解共沉积法、阴极合金化法、液态阴极法^[13]。根据电解质成分不同, 又可分为氯化物体系和氟-氧化物体系。

对于氯化物体系, 熔盐电解法制备稀土合金的电解质一般为 $\text{RECl}_3\text{-MCl}_n\text{-KCl}$, 其中 MCl_n 为另一种金属氯化物^[14]。其电解反应为:

阴极反应: $\text{RE}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{RE}$ $\text{M}^{n+} + \text{ne}^- = \text{M}$ → 形成 RE-M 合金

阳极反应: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$ → 生成 Cl_2

收稿日期: 2020-12-04

基金项目: 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 (2019Z2055, 2020Z2132)

作者简介: 康佳 (1993-), 女, 工程师, 硕士, 主要从事熔盐电解制备稀土及其合金方面的研究工作。

通信作者: 闫奇操 (1985-), 男, 工程师, 博士, 主要从事熔盐电解制备稀土及其合金方面的研究工作。

氯化物体系电解方面的研究,最早由 W.希尔布兰德(Hillebrand)和 T.诺顿(Norton)开辟^[15]。1940年,奥地利特赖巴赫公司(Treibacher)实现了氯化物体系下,熔盐电解法制备稀土金属的工业化生产。1973年,德国歌德斯密特公司(Goldschmidt A-G)通过电解 RECl_3 实现了 50000 A 规模的产业转化^[16]。我国从 1956 年开始对氯化物电解制备稀土及其合金进行了系统的研究^[17]。耿傲^[18]等人研究了在氯化物体系中钕离子的电化学行为,制备了 Nd-Al 金属间化合物。我国氯化物电解工业生产的企业大都使用 2000 A 规模的电解槽,由于其生产过程存在原料易吸潮、稀土收率低、电能消耗大,尾气污染严重等缺点,工信部出台了相关政策,淘汰了稀土氯化物电解制备稀土金属及合金的工艺。

对于氟化物体系,熔盐电解法制备稀土合金的电解质体系主要为 $\text{REF}_3\text{-MF}_n\text{-LiF}$,其中 MF_n 为碱土金属氟化物^[14]。电解发生的反应为:

阴极反应: $\text{RE}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{RE}$ $\text{M}^{n+} + \text{ne}^- = \text{M}$ → 形成 RE-M 合金

阳极反应: $2\text{O}^{2-} - 4\text{e}^- = \text{O}_2$ $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}$ 或 $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ → 生成 CO 或 CO_2

1960年,美国矿务局研究中心通过氟化物电解体系制得了 La、Ce、Pr、Nd 等稀土金属^[19]。1974年,包钢冶金研究所电解组在氟化物熔盐体系中通过电解氧化钕制备了金属钕^[20],从此,我国开始电解氟化物-氧化物体系制备稀土金属及合金阶段。东北工学院的张明杰等^[21]将 MgF_2 加入到氟化物电解质中降低其初晶温度,采用上浮铝阴极电解 MgO 制备合金,电流效率可达 84%。杜森林等^[22]测定了稀土氧化物在稀土氟化物中的溶解度,分析了钕在阴极沉积过程,确定了合成 NdPrFe 合金的工艺条件,为其工业电解规模生产奠定了基础。由于氟化物电解工艺具有电流效率高,电导率较高,尾气处理方便且较为环保等优点,越来越多的学者投入到相关的研究。

2 熔盐电解法制备 La 合金的研究进展

稀土镧常存在于独居石矿和氟碳铈镧矿中,其化学性质活泼,在空气中易氧化,稀土占比高,镧合金由于其优异的性能被用于各个领域,近些年,熔盐电解制备镧合金方面的研究受到不

少学者的重视,也取得了不少优秀的成果。目前,熔盐电解法制备的镧合金主要有 La-Zn, La-Cu, La-Ni, La-Al 等。

2.1 熔盐电解法制备 La-Zn 合金

1969年,JEAN-BAPTISTE 等人在 LiCl-KCl-LaCl_3 体系中,以 Zn 作为自耗阴极,成功制备了 La-Zn 合金,研究了 La 在 LiCl-KCl 中的电化学行为 ($450\sim 600^\circ\text{C}$)^[23]。薛云等人采用恒电流电解获得 La-Zn 合金,利用循环伏安法、方波伏安法和开路计时电位法等研究了 La^{3+} 在 LiCl-KCl 和 LiCl-KCl-ZnCl_2 熔盐中的电化学行为,通过循环伏安曲线(CV)确定了 La-Zn 合金四种金属间化合物的还原电位 (923 K)^[24]。Liu 等人研究了 La^{3+} 在 W 和镀锌 W 电极上的电化学行为,通过循环伏安 CV 曲线和开路计时电位 OCP 确定了电解产物为 LaZn 、 LaZn_2 、 LaZn_5 和 $\text{La}_2\text{Zn}_{17}$ 四种产物 (723 K)^[25]。Lesourd 等^[26]研究了 La^{3+} 在熔融 LiCl-KCl 中的电化学行为 ($450\sim 600^\circ\text{C}$),并测量了 La-Zn 合金的标准电势,对镧和铈的分离提供了理论指导。谭育慧等^[27]研究了弱酸性硫酸盐体系电沉积 Zn-Ni-P-La 合金工艺,主要研究了阴极电流密度,电沉积时间对多元合金耐蚀性能和抗高温变色性能。徐秀芝等以 Zn-Al 合金为阴极^[28],在 $\text{RECl}_3\text{-KCl-NaCl}$ 电解质中,研究了温度、阴极电流密度、电解质组成、搅拌速度等条件对电流效率及合金中稀土含量的影响,为工业上采用熔盐电解法制备 Zn-Al-La 三元合金提供依据。

熔盐电解法制备 La-Zn 合金,采用自耗阴极或与沉积在阴极上的 Zn 发生欠电位沉积获得 La-Zn 合金,可采用恒电位电解或恒电流电解,通过控制电位或电流获得 La-Zn 金属间化合物,采用循环伏安法、方波伏安法和开路计时扫描电位法等确定电解产物的还原电位。然而,现阶段对于 La-Zn 合金的制备研究较少,大部分都是关于电化行为的研究, La^{3+} 在 Zn 上沉积电位更正,因此有利于提高 La 的提取效率,目前关于熔盐电解 La^{3+} 的提取效率研究较少,同时由于电解温度、阴极电流密度、电解过程影响因素较多且复杂,因此制约了熔盐电解法制备 La-Zn 合金的研究,而电解法制备 La-Zn-Al 和 La-Zn-Ni 三元合金的条件已有一些研究,未来熔盐电解制备 La-Zn 合金有望在上述几个方面进行研究。

2.2 熔盐电解法制备 La-Cu 合金

童叶翔等^[29]研究了在 NaCl-KCl-LaCl₃ 熔盐体系中 La 离子在铜电极上的还原过程, 成功获得镧铜合金, 再析出纯金属镧, 并通过自耗阴极法制备了 La-Cu 二元合金 (840℃)。王瑞环等^[30]采用循环伏安法、方波伏安法、计时电位法及开路计时电位法研究了 La 离子在 Cu 电极上的电化学行为, 研究表明 La³⁺在 Cu 电极上发生欠电位沉积, 通过恒电位和恒电流电解形成 Cu₆La、Cu₅La、Cu₂La 和 CuLa 四种金属间化合物 (773 K), 对合金层的结构及形貌进行表征分析。ASamin 等^[31]研究了 La³⁺在熔融 LiCl-KCl 中的循环伏安曲线, 考虑质量传递, 动力学和吸附的模型分析实验所得数据, 通过仿真模拟与得到的分析结果进行比较。马军义等^[32]在冰晶石熔盐中进行了 20 A-24 h 电解实验, 研究热处理温度和时间对熔盐电解制备 Cu-Ni-Fe-Al-La 多元合金的影响, 对合金的抗腐蚀性能、致密性进行研究 (850℃)。

La-Cu 合金具有优良的超导性能, 越来越多的学者对镧铜合金的性质及应用进行研究, 目前大多数学者主要研究的是氯化物熔盐电解体系, 电解质成分为 NaCl-KCl-LaCl₃, 缺少关于氟化物电解 La-Cu 合金的研究, 熔盐电解法制备 La-Cu 合金未达到工业化生产, 目前很少有人做电流效率、电解时间和电解条件对电解镧铜合金的影响, 因此电解法制备 La-Cu 合金不太成熟, 制备的 La-Cu 合金层以 Cu 为基体生成一薄层合金, 说明沉积制得的合金量少且不均匀, 达不到工业规模生产, 未来可以在氟化物电解方面进行深入研究, 同时着重研究生成合金薄层的限制性因素并扩大合金产量, 实现工业化生产。

2.3 熔盐电解法制备 La-Ni 合金

洪惠婵等^[33]在 LaCl₃-NaCl-KCl 熔体中采用自耗镍阴极的方法制备了 La-Ni 合金膜, 用循环伏安法对镧离子在镍阴极上的电化学行为进行研究, 研究表明镍电极还原过程中生成多个镧-镍的金属间化合物, 并析出金属镧, 生成的化合物有 La₂Ni₇、LaNi₃、LaNi₅ (850℃)。姜海玲^[34]也采用自耗镍阴极通过恒电位电解法制备了 La-Ni 合金膜, 用电化学暂态以及稳态的测试方法对镧离子在活性镍电极上的电化学行为进行研究, 研究表明, La-Ni 合金有 La₂Ni₁₃、La₇Ni₁₆、LaNi₅ 三种金属间化合物 (500℃)。罗宁等^[35]以镍作为活性阴

极, 采用恒电流电解法制备了 La-Mg-Ni 三元合金, 采用循环伏安法和方波伏安法研究了 La³⁺、Mg²⁺在 LaF₃-LiF 体系中的电化学行为, 研究表明合金主要由 La₂Ni₃ 基体组成 (980℃)。Hirikazu 等^[36]研究了 LiCl-KCl 共晶熔体中 La-Ni 合金膜的电化学形成, 电极分别在不同电压下, 通过恒电位电解沉积 La 金属形成合金, 合金膜层厚度约为 3.5 μm。季凯等^[37]研究了间歇式熔盐电解制备 LaNi_{5-x}Al_x 合金薄膜材料, 采用热力学计算、循环伏安技术研究 Ni 阴极的去极化能力以及 La、Al 共析出条件。

由于 La-Ni 合金是贮氢材料的典型代表, 早已引起人们的普遍关注, 在航空、航天等领域都有广泛的应用前景, 但由于镧镍贮氢合金具有贮氢容量衰减快、使用寿命短等缺点, 逐渐被其他 La-Ni 多元合金所取代, 导致该方面的研究很少, 对于镧镍多元合金的研究较多, 大都研究了电解速度、电流效率以及镧镍多元合金的性能, 目前镧镍多元合金的制备主要采用熔盐电解法^[38], 镧镍合金的制备主要采用气相沉积法, 很少采用熔盐电解法, 究其原因可能是由于电流效率低、电解槽不稳定、影响因素复杂等原因造成的^[39], 未来可以采用熔盐电解法制备 La-Ni 合金, 探索 La-Ni 合金在各领域的用途, 着重研究如何提高电流效率, 如何使电解槽稳定运行这两个方面。同时探索电解过程中电流密度、温度、加料方式等因素对 La-Ni 合金质量及组成的影响^[40]。

2.4 熔盐电解法制备 La-Al 合金

姜海玲等^[34]采用恒电位电解法, 以 LiCl-KCl-LaCl₃ 为电解质, 以 Al 做活性阴极制备了 La-Al 合金, 采用循环伏安、方波伏安和开路计时电位等方法研究了 La³⁺在 Al 电极上的电化学行为, 研究表明, 镧离子在铝电极上发生欠电位沉积形成 Al₁₁La₃ 相 (500℃); 王瑞环等^[30]研究金属镧在 Al 电极上的欠电位沉积, 采用循环伏安法、方波伏安法、计时电位、开路计时电位等电化学方法研究了镧离子的电化学行为, 研究表明: 镧在铝电极上形成 AlLa、Al₂La、Al₃La、AlLa₃ 四种金属间化合物 (773 K)。刘智一雄等^[40]采用恒电流电解法, 以 LiCl-KCl-LaCl₃-AlCl₃ 为电解质体系, 在 -1.65 V 处观察到 La-Al 合金的沉积峰, 采用循环伏安法、方波伏安法等电化学方法研究表明: Al 离子在 W 电极上沉积形成 Al 薄膜, La 离子

在 Al 膜电极上发生欠电位沉积形成两金属间化合物 (773 K)。SVandarkuzhali等^[41]研究了 La^{3+} 在 LiCl-KCl 共熔体中钨和铝阴极上的电化学反应, 研究表明 La (III) / La 对在 Al 电极上的氧化还原电势比在惰性电极上更正。这种电势偏移是由于金属间化合物 $\text{Al}_{11}\text{La}_3$ 的形成导致 La 在金属相中的活性降低而引起的 (698~798 K)。张福男等^[42]研究了多元镁锂铝镧的电化学性能, 该多元合金具有电极电位负, 放电活性高等优异性能, 同时研究了在 $\text{MgCl}_2\text{-KCl-AlF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 熔盐体系下电解制备 Al-Mg-La 三元合金, 探索适宜的电解电流密度、槽电压、电流效率等参数 (800℃)。韩丽艳等^[8]研究了熔盐电解法共析出制备 Al-Li-La 三元合金, 着重研究电解质的质量比为 45:45:5:2 的 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, 阴极电流密度大于 0.25 A/cm^2 , 可以实现 Al、Li、La 的共析出 (650℃)。

熔盐电解法制备 La-Al 的相关研究合金均在较早时期, 近几年关于 La-Al 合金研究较少, 其主要用途是作为母合金添加到铝合金炉液中, 改善物理性能。目前大多数的学者对电解法制备 La-Al 多元合金研究较多, 例如 Al-Mg-La^[42]和 Al-Li-La^[8]三元合金, 且三元合金各方面性能优于 La-Al 二元合金, La-Al 二元合金逐渐被替代, 缺少市场应用, 因此该方面的研究较少, 未来可以进一步挖掘 La-Al 合金在其他方面的应用, 探索熔盐电解法制备 La-Al 合金的实验条件, 同时如何用电解法制备晶粒尺寸更加细小的 La-Al 合金是未来的发展趋势, 补充完善现有研究, 为生产高质量合金奠定扎实的基础。

3 总结与展望

熔盐电解法制备 La 合金, 通常将某种金属作为阴极, 采用自耗阴极法制得 La 合金或采用共沉积法制备 La 合金, 该方法生产成本低, 能耗小, 连续作业等优点, 和对掺杂相比, 避免了金属的烧蚀, 节省能耗。目前, 熔盐电解法制备 La 合金已经取得了一些成果, 但仍然存在一些问题, 有待解决, 例如制得的合金膜较薄、合金成分单一、金属收率低、电流效率低。造成这些问题的主要原因是对 La^{3+} 在惰性电极或活性电极的电化学行为等基础研究较少, 缺乏熔盐物化性质如: 密度、表面张力、电导率、初晶温度等的研究, 同时缺乏加料速度、加料方式、电解质组成、槽

型结构等工业条件实验研究。未来, 要想实现工业化熔盐电解法制备 La 合金, 需要在以上几个方面做系统地研究, 为我们的熔盐电解行业奠定坚实的理论基础, 为早日实现产业化提供有力的理论支撑。

参考文献:

- [1] 成维, 黄美松, 王志坚, 等. 金属镧的制备方法及应用研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2014, 42(01):62-65.
- [2] 曲凯, 司马献章, 李国武, 等. 我国首次发现的氟镧矿的矿物学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2019, 38(04):766-772.
- [3] 张培善, 陶克捷, 杨主明, 等. 中国稀土矿物学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 48-49.
- [4] Liu Y L, Ling M X, Williams L S, et al. The formation of the giant Bayan OboREE-Nb-Fe deposit, North China, Mesoproterozoic carbonatite and overprinted Paleozoic dolomitization[J]. Ore Geol Rev, 2018, 92:73-83.
- [5] 杨振飞. 电子束熔炼提纯金属镧的研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
- [6] 孟宪玲, 杨化滨, 杨恩东, 等. Zn-La 合金制备及其电化学性能研究[J]. 电化学, 2003(2):133-138.
- [7] 王立民, 李文, 孙长英, 等. 真空重熔提纯稀土镧[J]. 有色金属(冶炼部分), 1995(2):30-31+45.
- [8] 韩丽艳, 韩伟, 王冠娟, 等. 熔盐电解 $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ 共析出制备 Al-Li-La 合金[J]. 应用化学, 2013, 30(6):698-704.
- [9] HAN L Y, HAN W, WANG G J, et al. Preparation of Al-Li-La alloy by $\text{LiCl-KCl-AlCl}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ co-precipitation by molten salt electrolysis[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, 30(6):698-704.

- [9] YANG S H, YANG F L, LIAO C F, et al. Electrodeposition of magnesium-yttrium alloys by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 10(28):385-388.
- [10] 杨绮琴, 刘冠昆, 童叶翔, 等. 熔盐电解制 La-Fe 合金的研究[J]. *稀有金属*, 1991(2):99-102.
- YANG Q Q, LIU G K, TONG Y X, et al. Research on La-Fe alloy production by molten salt electrolysis[J]. *Rare Metals*, 1991(2):99-102.
- [11] 林如山, 何辉, 叶国安, 等. 熔盐电解氧化铈相关物质的分解电压水[J]. *无机盐工业*, 2015, 47:18-21.
- LIN R S, HE H, YE G A, et al. Decomposition voltage of cerium oxide related substances in molten salt electrolysis[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47:18-21.
- [12] 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[P]. 中国发明专利, ZL 201410173710.4.
- ZHANG Z H, CHEN G H, YU B, et al. A method of preparing rare earth gadolinium alloy by co deposition[P]. China Patent, ZL 201410173710.4
- [13] Mohandas K S, Fray D J. FFC Cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis[J]. *Trans Indian Inst Met*, 2005, 57:579-592.
- [14] 郭探, 王世栋, 叶秀深, 等. 熔盐电解法制备稀土合金研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2012, 42(9):1328-1336.
- GUO T, WANG S D, YE X S, et al. Research progress on the preparation of rare earth alloys by molten salt electrolysis[J]. *Science China:Chemistry*, 2012, 42(9):1328-1336.
- [15] Hillebrand W, Norton T. Elektrolytische abscheidung des cers, lanthans an didyms[J]. *Annals of Physics USA Chemistry*, 1875, 155:633-639.
- [16] 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 properties and electrode process of rare earth oxide electrolysis molten salt in cheap fluoride salt system[D]. Northeastern University, 1999.
- [17] 王祥生, 王志强, 陈德宏, 等. 稀土金属制备技术发展及现状[J]. *稀土*, 1979(01):36-41.
- B. J. Beaudry, XU Y G. Purification of gadolinium by molten salt electrolysis[J]. *Rare Earth and Niobium*, 1979(01):36-41.
- [18] Stefanidaki E, Hasiotis C, Kontoyannis C. Quantum chemical study of cerium-subgroup LnF_6^{3-} complexes[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46:2665-2670.
- [19] 包钢冶金研究所电解组. 在氟化物熔盐中电解氧化铈制取金属铈[J]. *稀土与铈*, 1974(3):34-41.
- Electrolysis Group of Baotou Steel Institute of Metallurgy. Electrolysis of neodymium oxide in fluoride molten salt to produce neodymium metal[J]. *Rare Earth and Niobium*, 1974(3):34-41.
- [20] 张明杰, 邱竹贤, 王晶. 电解 MgO 制取 Mg 及 Al-Mg 合金的研究[J]. *轻金属*, 1989(10):39-42+38.
- ZHANG M J, QIU Z X, WANG J. Research on the preparation of Mg and Al-Mg alloy by electrolysis of MgO[J]. *Light Metal*, 1989(10):39-42+38.
- [21] 杜森林, 申家成, 唐定骧. 熔盐电解富镨钕氧化物合成 NdPrFe 合金的研究[J]. *稀有金属*, 1994(3):167-171.
- DU S L, SHEN J C, TANG D X. Synthesis of NdPrFe alloy by molten salt electrolysis of Pr-rich neodymium oxide[J]. *Rare Metals*, 1994(3):167-171.
- [22] J B P Lesourd, J A Plambeck. Electrochemical studies of lanthanum and lanthanum-zinc alloys in fused LiCl-KCl[J]. *Eutectic Can J Chemistry*, 1969, 47:3387-3391.
- [23] 薛云, 曹萌, 杨雪, 等. 氯化物体系中 La 的电化学提取及共沉积 Zn-La 合金[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(6):1145-1151.
- Xue Y, Cao M, Yang X, et al. Electrochemical extraction of La in chloride system and co-deposition of Zn-La alloy[J]. *Chinese Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(6):1145-1151.
- [24] Ya Lan Liu, Guo An Ye, Kui Liu and et al. Electrochemical behavior of La(III) on the zinc-coated electrode in LiCl-KCl eutectic[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 168:206-215.
- [25] Lesourd J B P F, Plambeck J A. Electrochemical studies of lanthanum and lanthanum-zinc alloys in fused LiCl-KCl eutectic[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 47(18):3387-3391.
- [26] 谭育慧, 王艳, 章滕, 等. 电解铜箔表面电沉积 Zn-Ni-P-La 合金工艺[J]. *应用化学*, 2015, 32(4):458-463.
- TAN Y H, WANG Y, ZHANG M, et al. Electrodeposition of Zn-Ni-P-La alloy on the surface of electrolytic copper foil[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(4):458-463.
- [27] 徐秀芝, 魏绪钧, 冯法伦, 等. 熔盐电解法制取 Zn-Al-RE 合金的研究[J]. *稀土*, 1990(6):11-14.
- XU X Z, WEI X J, FENG F L, et al. Study on the preparation of Zn-Al-RE alloy by molten salt electrolysis[J]. *Rare Earth*, 1990(6):11-14.
- [28] 童叶翔, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 熔盐电解制取镧铜中间合金的研究[J]. *中国稀土学报*, 1991, 9(4):311-314.
- TONG Y X, YANG Q Q, LIU G K, et al. Study on preparation of La-Cu master alloy by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Rare Earths in China*, 1991, 9(4):311-314.
- [29] 王瑞环. 铜、铝电极上熔盐电解提取镧及提取过程的在线检测[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
- WANG R H. Extraction of lanthanum from molten salt electrolysis on copper and aluminum electrodes and online detection of extraction process[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017.
- [30] Samin A, Wang Z, Lahti E, et al. Estimation of key physical properties for LaCl_3 in molten eutectic LiCl-KCl by fitting cyclic voltammetry data to a BET-based electrode reaction kinetics model[J]. *Journal of Nuclear Materials*,

2016:149-155.

[31] 马军义, 王卫, 魏江, 等. 热处理对 Cu-Ni-Fe-Al-La 合金微观组织及电解性能的影响[J]. *中国铸造装备与技术*, 2018, 53(2):20-26.

MA J Y, WANG W, WEI J, et al. The effect of heat treatment on the microstructure and electrolytic properties of Cu-Ni-Fe-Al-La alloy[J]. *China Foundry Equipment & Technology*, 2018, 53(2):20-26.

[32] 洪惠婵, 杨绮琴, 刘冠昆, 等. 熔盐电解制取镧-镍合金的研究[J]. *广州:中山大学学报*, 1990, 29(2):129-132.

HONG H C, YANG Q Q, LIU G K, et al. Study on preparation of La-Ni alloy by molten salt electrolysis[J]. *Journal of Sun Yat-sen University*, 1990, 29(2):129-132.

[33] 姜海玲. 镧(III)在不同电极上的电化学行为及熔盐电解制备 La 合金[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.

JIANG H L. The electrochemical behavior of lanthanum (III) on different electrodes and the preparation of La alloys by molten salt electrolysis [D]. Harbin Engineering University, 2014.

[34] 罗宁, 彭光怀. 熔盐电解 La-Mg-Ni 合金及其电化学机理研究[J]. *赣南师范大学学报*, 2018, 39(6):50-53.

LUO N, PENG G H. Molten salt electrolysis of La-Mg-Ni alloy and its electrochemical mechanism[J]. *Journal of Gannan Normal University*, 2018, 39(6):50-53.

[35] Hirokazu, Konishi, Yukihide, et al. Electrochemical formation and phase control of La-Ni alloy films in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics*, 2010.

[36] 季凯, 韩庆, 徐玉松. 间歇式电解制备高活性 LaNi(5-x)Alx 合金薄膜的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2015, 44(12):3089-3093.

JI K, GAN Q, XU Y S. Research on preparation of high activity LaNi(5-x)Alx alloy film by batch electrolysis[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(12):3089-3093.

[37] 蔡启果, 王海峰, 王家伟, 等. 电解锰阳极渣矿物学特征分析与研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):74-77.

CAI Q G, WANG H F, WANG J W, et al. Analysis and research on the mineralogical characteristics of electrolytic manganese anode slag[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):74-77.

[38] 贾雷, 严红燕, 李慧, 等. 熔盐电脱氧法制备金属及合金的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):69-77.

JIA L, YAN H Y, LI H, et al. Research progress in the preparation of metals and alloys by molten salt electro-deoxidation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):69-77.

[39] 刘智一雄. LiCl-KCl 熔盐电解精炼 Al-RE (La, Gd) 合金[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.

LIU Z Y X. LiCl-KCl molten salt electrolytic refining of Al-RE (La, Gd) alloy [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019.

[40] Vandarkuzhali S, Gogoi N, Ghosh S, et al. Electrochemical behaviour of LaCl₃ at tungsten and aluminium cathodes in LiCl-KCl eutectic melt[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 59:245-255.

[41] 张福男, 王兆文. MgCl₂-KCl-AlF₃-(La₂O₃) 熔盐体系电解制备 Al-Mg-La 中间合金[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(7):964-968.

ZHANG F N, WANG Z W. Preparation of Al-Mg-La master alloy by electrolysis in MgCl₂-KCl-AlF₃-(La₂O₃) molten salt system[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science Edition)*, 2016, 37(7):964-968.

[42] 陈丽诗, 伍美珍, 雷云, 等. 电解精炼制备高纯镧的电化学行为研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):174-179.

CHEN L Z, WU M Z, LEI Y, et al. Study on the electrochemical behavior of high-purity indium prepared by electrolytic refining[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):174-179.

Research Progress on Preparation of La Alloy by Molten Salt Electrolysis

Kang Jia, Yan Qicao, Liu Yubao, Yu Bing, Zhao Erxiong, Zhang Qunjun, Huang Haitao
(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,
Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: Lanthanum ranks first among rare earth elements and accounts for a large proportion of the total rare earth elements. It is rich in resources. La alloys have many applications in hydrogen storage materials, magnetic refrigeration, metal targets, and steel modification. This paper systematically introduces the latest research progress of La-Zn, La-Cu, La-Ni, and La-Al alloys prepared by molten salt electrolysis, compares and summarizes its application fields and the electrochemical behavior of La ions in molten salt. To make suggestions for future basic research and applied research directions.

Keywords: Molten salt electrolysis; Lanthanum alloy; Electrochemistry