

引文格式:许自豪,刘爱民,刘风国,等. 熔盐电解制备稀土金属及其合金研究进展[J]. 中国有色冶金, 2025, 54(2): 9–24.
XU Zihao, LIU Aimin, LIU Fengguo, et al. Research progress on the preparation of rare earth metals and their alloys by molten salt electrolysis[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(2): 9–24.

熔盐电解制备稀土金属及其合金研究进展

许自豪¹, 刘爱民¹, 刘风国¹, 鲁小青¹, 刘玉宝², 石忠宁¹

(1. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;
2. 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] 稀土金属及其合金在当今社会已成为必不可少的资源,其主要采用熔盐电解法制备。本文介绍了高温熔盐和室温熔盐(离子液体)体系电解制备稀土金属及其合金的研究进展。关于高温熔盐体系,介绍了氯化物熔盐和氟化物熔盐体系电解制备稀土金属、不同阴极(惰性阴极、活性固态阴极、活性液态阴极)电解制备稀土合金以及我国稀土熔盐电解关于电解槽、自动化与智能化技术的研究进展。关于离子液体体系,介绍了卤素金属酸盐型、空气和水稳定型、任务特定型、深共晶溶剂几类离子液体电解制备稀土金属及其合金的研究进展。在高温熔盐体系中已经实现多种稀土金属及其合金的工业化生产,但随着“双碳”战略持续推进,稀土电解高能耗、高排放的问题已经是迫在眉睫,开发节能、环保的稀土电解新工艺及设备是稀土电解未来发展的方向。离子液体体系电解产物多为颗粒或薄膜状,制备出块体金属尚有一定困难,继续开发具有低黏度、高盐溶解度、高稳定性等优异理化性能的低成本离子液体,对于低温电解制备稀土金属及其合金具有重要意义。

[关键词] 稀土; 熔盐电解; 高温熔盐体系; 常温熔盐体系; 离子液体体系; 电解设备; 电沉积

[中图分类号] [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2025)02-0009-16

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.02.002

0 引言

稀土(RE)是镧系元素和钪、钇共17种金属元素的总称,由于其具有独特的结构,因而具有许多优异的性能,如光、电、磁和储氢性能^[1]。此外,在金属中添加稀土元素,可以改善金属性能,使合金有更广泛的用途,目前在军事、冶金、石油化工及农业等方面都已有广泛的应用^[2]。

电解是高效制备稀土金属及其合金的可行方法,具有设备简单、成本低、生产效率高等优点,由于稀土金属的沉积电位较负,稀土金属及其合金电解主要以熔盐为电解质。目前,高温熔盐体系电解制备稀土金属及其合金在工业生产中得到广泛应用,如金属镧、铈、镨、钆、镨钆合金、镨铁合金、钆铁合金等^[3]。高温熔盐电解工艺在不断升级,但也存在一些不足,如稀土氧化物溶解度较低、电解质挥发性较大、能耗较高、电能效率较低^[4]。室温熔盐(离子液体)是一种新型电解质,具有熔点低、电化学窗口较宽、不易挥发等特点,但也存在原料成本高、电导率较低、稀土化合物溶解度较低、金属产物纯度不高等问题,导致其在实际应用中尚未实现^[5]。本文综述了高温熔盐和室温熔盐体系电解制备稀土金属及其合金的研究进展,阐述了目前生产和研究面临的问题,并对今后的研究方向进行了展望。

[收稿日期] 2024-09-26 [修订日期] 2024-11-02

[录用日期] 2024-11-07 [出版日期] 2025-04-01

[第一作者] 许自豪(2000—),湖南衡阳人,硕士研究生,研究方向为熔盐电解。

[通信作者] 刘爱民(1990—),湖南衡阳人,东北大学副教授,研究方向为熔盐电化学冶金、太空冶金等。

[基金项目] 辽宁省教育厅基本科研项目面上项目(JYTMS20230621);中央高校基本科研业务专项资金资助项目(N2125014);中国北方稀土(集团)高科技股份有限公司项目(BFXT-2022-D-0032)。

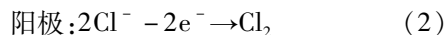
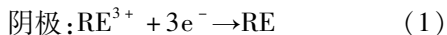
1 高温熔盐体系电解制备稀土金属及其合金

高温熔盐具有较宽的电化学窗口,因此被应用于锂、铝、镁、稀土等活泼金属的电解制备^[6]。根据熔盐介质不同,可分为氯化物熔盐体系和氟化物熔盐体系。氯化物熔盐体系一般以 LiCl-KCl 或 NaCl-KCl 为电解质,稀土氯化物为电解原料,电解温度为 450~900℃;氟化物熔盐体系一般以 LiF-REF₃ 或 LiF-CaF₂-REF₃ 为电解质,稀土氧化物或稀土氟化物为电解原料,电解温度为 900~1 250℃^[7]。

1.1 高温熔盐体系电解制备稀土金属

氯化物熔盐体系电解制备稀土金属起步较早,我国在 1956 年开始进行系统研究,原上海跃龙化工厂在 20 世纪 70 年代实现氯化物熔盐体系下电解制备稀土金属的工业化生产^[8]。然而氯化物熔盐体系电解存在电流效率低、能耗高、稀土回收率低、烟气污染严重等问题^[9]。根据国家发展和改革委员会《产业结构调整指导目录(2024 年本)》,氯化物熔盐体系电解制备金属工艺项目属于淘汰类项目。

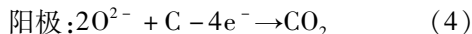
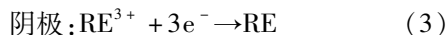
氯化物熔盐体系电解制备稀土金属的阴极和阳极反应如式(1)和(2)所示。在直流电场作用下,稀土阳离子在阴极得电子析出稀土金属,氯离子在阳极失去电子产生氯气。



Sahoo 等^[10]在 LiCl-KCl 和 NaCl-KCl 熔盐中电解制备金属铈和镧,研究了电解温度、电流密度等工艺参数对电流效率的影响,在最佳条件下制备得到纯度大于 99% 的金属铈和镧,电流效率分别达到 87% 和 90%。Rayaprolu 等^[11]以 TbCl₃·6H₂O 为前驱体,采用石墨阳极和钨阴极,在 LiCl-KCl 熔盐中电解制备金属铽,在最佳条件(电解温度 560℃,电流密度 0.682 1 mA/mm²)下的电流效率为 27.2%。Tang 等^[12]以钼为工作电极,研究了 ErCl₃ 在 LiCl-KCl 熔盐中的电化学反应机理,结果表明 Er(III)的电化学还原为一步准可逆过程,Er(III)/Er(0)的交换电流密度为 0.002 45~0.012 5 A/cm²。Bermejo 等^[13]以钨为工作电极,研究了 Lu(III)在 LiCl-KCl 熔盐中的电化学反应机理,结果表明 Lu(III)的电化学还原为一步转移三个电子过程,当温度为 475℃ 时铈的电沉积为渐进成核,当温度为 550℃ 时铈的

电沉积为瞬时成核。

氟化物熔盐体系电解是当今最重要、应用最广泛的稀土金属生产工艺,其具有电流效率较高、稀土回收率较高等优势^[14]。电解过程一般以钼或钨为阴极,以石墨为阳极,电解过程的阴极和阳极反应如式(3)和(4)所示。



Li 等^[15]研究了 CeO₂ 在 LiF-BaF₂-CeF₃ 熔盐中的溶解机理。结果表明,CeO₂ 与 CeF₃ 反应生成 CeOF 进而溶解于熔盐中,CeOF 可被电解还原生成纯度为 99.38%~99.81% 的金属 Ce。Massot 等^[16]研究了 Pr(III)在 Mo 电极上,LiF-CaF₂ 熔盐中的电化学行为。结果表明,Pr(III)通过一步交换 3 个电子还原为金属 Pr,反应由扩散控制。Cvetkovi'等^[17]以钼为阴极,在 1 000℃ 的 LiF-NdF₃-Nd₂O₃ 熔盐中进行电解,光学显微镜和 XRD 结果表明阴极产物含有金属钕,如图 1 所示。Nd(III)的电化学还原为两步可逆过程,阳极析出少量的 CO(低于 600ppm)和 CF₄(低于 10ppm)气体。Zuo 等^[18]研究了 LiF-BeF₂ 熔盐中 Sm(III)/Sm(II)的电化学行为。结果表明 Sm(III)和 Sm(II)共存,Sm(III)/Sm(II)在惰性钨电极上的氧化还原反应是一个由扩散控制的准可逆过程,在 500~700℃ 范围内,Sm(III)和 Sm(II)的扩散系数分别为 1.17×10⁻⁶~1.09×10⁻⁵ cm²/s 和 2.49×10⁻⁶~3.90×10⁻⁵ cm²/s。Massot 等^[19]在 LiF-CaF₂ 熔盐中研究了 EuF₃ 的电化学行为,结果表明,熔盐中 Eu(III)和 Eu(II)之间形成平衡,其浓度比取决于操作温度。Li(I)从熔盐中提前还原,在惰性钼阴极上没有观察到 Eu(II)还原成金属铕,在电化学窗口内表现出 Eu(III)/Eu(II)的转变。Liao 等^[20]以钨为工作电极,研究了 Dy(III)在 LiF-DyF₃ 熔盐中的电化学行为,结果表明 Dy(III)电化学还原是受扩散控制的一步准可逆过程,Dy(III)在 970℃ 下的扩散系数为 1.122×10⁻⁴ cm²/s。Zhang 等^[21]以钨为工作电极,研究了 Yb(III)在 LiF-YbF₃-Yb₂O₃ 熔盐中的电化学行为,结果表明 Yb(III)的电化学还原为两步准可逆过程,Yb(III)的扩散系数为 5.45×10⁻⁴ cm²/s,Yb 的电沉积过程为三维瞬时成核。Wang 等^[22]研究了 Sc(III)在 LiF-CaF₂ 熔盐中 W 电极上的电化学行为,结果表明 Sc(III)在钨电极上的还原是一步转移三个电子的还原过程。Yu

等^[23]研究了 Y(III) 在 LiF–CaF₂ 熔盐中 Mo 电极上的电化学反应, 结果表明, 熔盐中 Y(III) 的电化学

还原是一个受传质速率控制的 3 电子单步转移的可逆过程, Y(III) 的扩散系数为 $5.0238 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

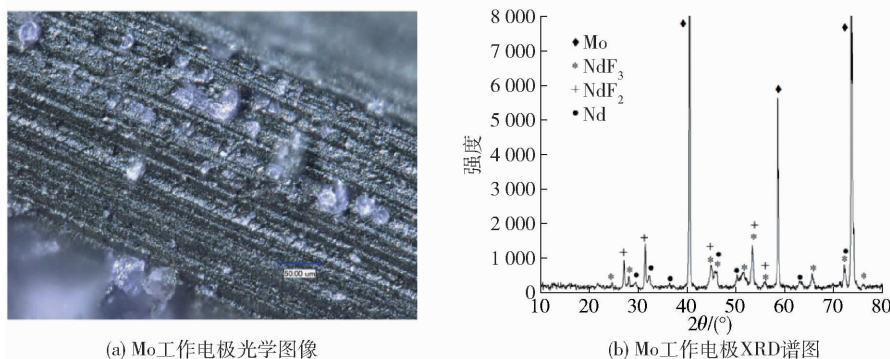


图 1 (a) 在 1 050 °C 的 LiF–NdF₃–Nd₂O₃ 熔盐中沉积 2 h 的 Mo 工作电极的光学图像;
(b) Mo 工作电极的 XRD 谱图^[17]

Fig.1 (a) Optical image of the Mo working electrode after deposition at 1 323 °C for 2 h in molten LiF–NdF₃–Nd₂O₃ electrolyte system; (b) XRD spectra of the Mo working electrode^[17]

不同的稀土离子在熔盐电解过程的电化学反应不尽相同。La、Ce、Pr、Dy、Er、Lu、Sc、Y 等非变价稀土金属在熔盐中主要为三价离子, 在电解过程中被一步还原成稀土金属, 因此熔盐电解法适用于制备上述非变价稀土金属。而 Sm、Eu、Yb 等变价稀土金属在熔盐中同时存在三价离子和二价离子, 在电解过程中涉及 $\text{RE(III)} + \text{e}^- \rightarrow \text{RE(II)}$ 和 $\text{RE(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{RE}$ 两个步骤, 电解过程 RE(III) 与 RE(II) 相互转换, 电流空耗导致电流效率较低^[24]。

1.2 高温熔盐体系电解制备稀土合金

根据阴极在熔盐中是否与稀土金属发生合金化, 可将阴极分为惰性阴极 (钨和钼等) 和活性阴极, 其中活性阴极又分为活性固态阴极 (镁、铝、镍、铜、铁、钴等) 和活性液态阴极 (镁、铝、锌、锡等)。

1.2.1 惰性阴极电解制备稀土合金

采用惰性阴极的沉积方式为共电沉积法。在通电情况下, 两种及两种以上的金属阳离子在电场作用下定向移动至阴极附近分别被还原成金属单质并结合形成合金, 该方法得到的合金杂质含量低、成分均匀易控制^[25]。

Gao 等^[26]以钨为阴极, 在 950 °C 的 LiF–CaF₂–AlF₃–Sm₂O₃ 熔盐中恒电流电解 3 h, 阴极产物主要由 Al、Al₂Sm 和 Al₃Sm 组成, Sm/Al 物质的量比约为 0.02。陈淑梅等^[27]以钨为阴极, 在 LiF–DyF₃ 熔盐中电解 Dy₂O₃、Cu₂O 得到 CuDy 和 Cu₂Dy 合金, Dy(III) 和 Cu(I) 的电化学还原都是一步过程, Dy(III)

在钨电极上的电化学还原电位为 $-0.6 \sim -0.4 \text{ V}$ (vs. Pt), 而 Cu(I) 的电化学还原电位为 -0.6 V 。Shi 等^[28]以钨为阴极, 在 950 °C 的 LiF–CaF₂–DyF₃–Fe₂O₃–Dy₂O₃ 熔盐中进行电解, 在阴极获得高 Dy 物质的量比的球形 Dy–Fe 合金。

Pan 等^[29]以钼为阴极, 在 850 °C 的 LiF–CaF₂–LaF₃–AlF₃ 熔盐中加入 La₂O₃ 和 Al₂O₃ 进行恒电流电解, 观察了四种 Al–La 合金的形成信号, 合金相主要为 Al₁₁La₃ 和 Al, 合金中 La 含量为 26.7 at%。Wang 等^[30]以钼为阴极, 在 500 °C 的 LiCl–KCl 熔盐中采用 1.5 A 恒流电解, 在不同的电解时间下得到 Ho₅Mg₂₄、HoMg₂ 和 HoMg 合金。Liu 等^[31]以钼为阴极, 在 LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ 熔盐中恒电流电解制备得到 Sm–Co 合金, 当熔盐中 SmCl₃ 的质量分数从 0% 增大至 12% 时, Sm–Co 合金的物相由富含 Co 的合金 (Sm₂Co₁₇、SmCo₅ 和 Sm₂Co₇) 向富含 Sm 的合金 (SmCo₃ 和 SmCo₂) 变化。

1.2.2 活性固态阴极电解制备稀土合金

采用活性固态阴极的沉积方式为自耗阴极法, 其原理是稀土金属离子在活性阴极上还原, 与阴极金属形成金属间化合物或固溶体, 从而获得稀土合金。该方法具有效率高、能耗低等优点, 但电解过程不断消耗阴极, 需要频繁更换阴极^[32]。

Chen 等^[33]以固态镁为阴极, 在 500 °C 的 LiCl–KCl–YbCl₃ 熔盐中进行恒电位电解, 在 -1.85 V (vs. Ag/AgCl) 下电解 12 h 得到厚度为 200 nm 的

Mg₂Yb 合金薄膜,在 -2.50 V 下电解 2.5 h 得到厚度为 450 μm 的 Mg₂Yb 合金薄膜。Castrillejo 等^[34]以固态铝为阴极,在 LiCl-KCl-ScCl₃熔盐中进行电解,得到物相组成为 Al₃Sc、Al₂Sc、AlSc 和 AlSc₂的阴极产物。

邱小英等^[35]采用固态镍作阴极,Y₂O₃为原料,在 LiF-YF₃熔盐中进行电解,阴极产物 Y-Ni 合金如图 2 所示,电解得到的 Y-Ni 合金成分较为均匀,

无明显偏析现象,合金主要由 NiY 和 Ni₂Y 相组成,其中 NiY 和 Ni₂Y 分别占 42.11% 和 57.89%。何几文等^[36]以镍为自耗阴极,通过分步电解的方式,在 NaCl-KCl 熔盐中先加入 YCl₃于 -2.0 V (Vs. Ag/AgCl)恒电位电解 6 h,再加入 AlCl₃于 -0.9 V 恒电位电解 5 h,制备得到的 Y-Ni-Al 合金由 Al₃Ni₂、AlNi、Y₂Ni₇、Y₂Ni₇Al 和 YNi₇Al₂相组成。

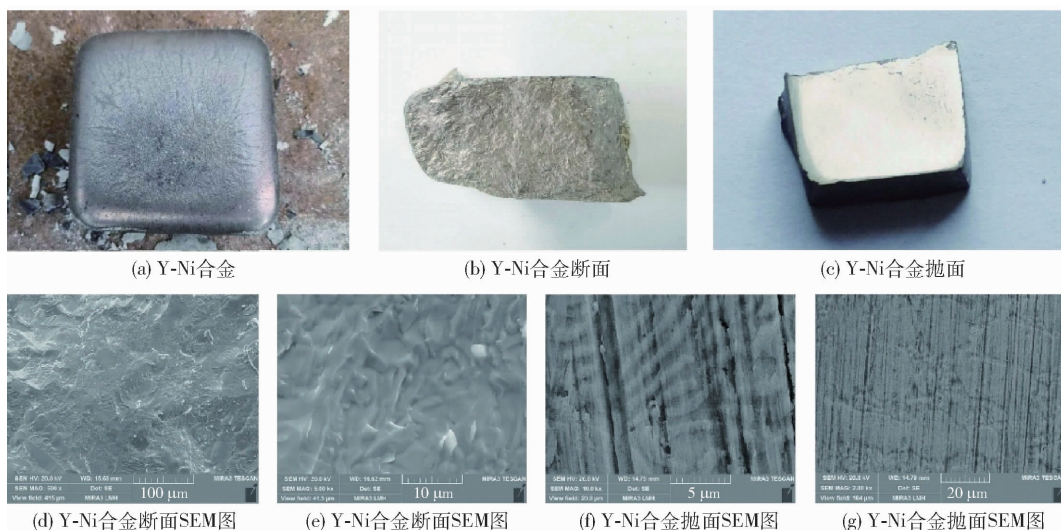


图 2 在电解电压为 7.4 V、电解电流为 560 A、电解温度为 1 094 °C 条件下电解制备的 Y-Ni 合金图^[35]

Fig. 2 Diagram of Y-Ni alloys prepared by electrolysis at an electrolysis voltage of 7.4 V, an electrolysis current of 560 A, and an electrolysis temperature of 1 094 °C^[35]

林觉远等^[37]采用固态铜作阴极,在 LiF-DyF₃熔盐中电解 Dy₂O₃,适宜的电解温度为 950 °C,阴极产物含有 DyCu₂和 DyCu 两种物相,合金中 Dy 的质量分数可达 54.25%,电解过程的电流效率可达 78.54%。任梦等^[38]以固态铁为阴极,在 1 160 °C 的 LiF-CaF₂-SmF₃熔盐中电解获得厚度为 17.22 ~ 40.34 μm 的 Sm₂Fe₁₇合金薄膜,图 3 为形成 Sm₂Fe₁₇合金的机制示意图;结果表明,Sm(III)首先在 -0.33 V (vs. Cr/Cr₂O₃)被还原为 Sm(II),然后 Sm(II)在电位负于 -0.78 V 时发生欠电位还原生成 Sm₂Fe₁₇合金。Kubota 等^[39]以固态钴为阴极,在 500 °C 的 LiCl-KCl-GdCl₃熔盐中进行电解,在 0.43 V (vs. Li⁺/Li)下电解 1 h 得到厚度为 12 μm 的 CoGd₃合金薄膜。

1.2.3 活性液态阴极电解制备稀土合金

采用活性液态阴极的沉积方式为液态阴极法。液态阴极法主要以低熔点金属作为阴极,在高温下

阴极呈液态,稀土金属在阴极析出并和液态阴极发生合金化,生成低熔点稀土合金^[40]。

杨庆山等^[41]采用液态镁阴极,在 LiF-BaF₂-NdF₃熔盐中电解 Nd₂O₃,通过调整电解温度、熔盐成分、阴极电流密度、加料速度制得晶粒细小、缺陷少、均匀无偏析、杂质含量符合要求的 Mg-Nd 合金。刘红霞等^[42]以液态铝为阴极,在 LiF-SmF₃-Sm₂O₃熔盐体系电解制备得到 Al-Sm 合金,其中 Sm 的质量分数最高可达 29.81%,主要物相为 Al₄Sm 和 Al₃Sm,电流效率可达 52.8%。

Liu 等^[43]以液态锌为阴极,在 600 °C 的 LiCl-KCl-SmCl₃熔盐中进行恒电位电解,在 -2.4 V (vs. Ag/AgCl)电解 15 h 的主要产物为 Sm₂Zn₁₇,Sm 回收率可达 94.5%。Kuriyama 等^[44]以液态锡为阴极,在 LiCl-KCl-NdCl₃熔盐中进行恒电位电解,在 0.6、0.7、0.8、1.0 V (vs. Li⁺/Li)下电解得到 Nd-Sn 合金。以 LiCl-KCl-DyCl₃-NdCl₃为熔盐,在 0.6

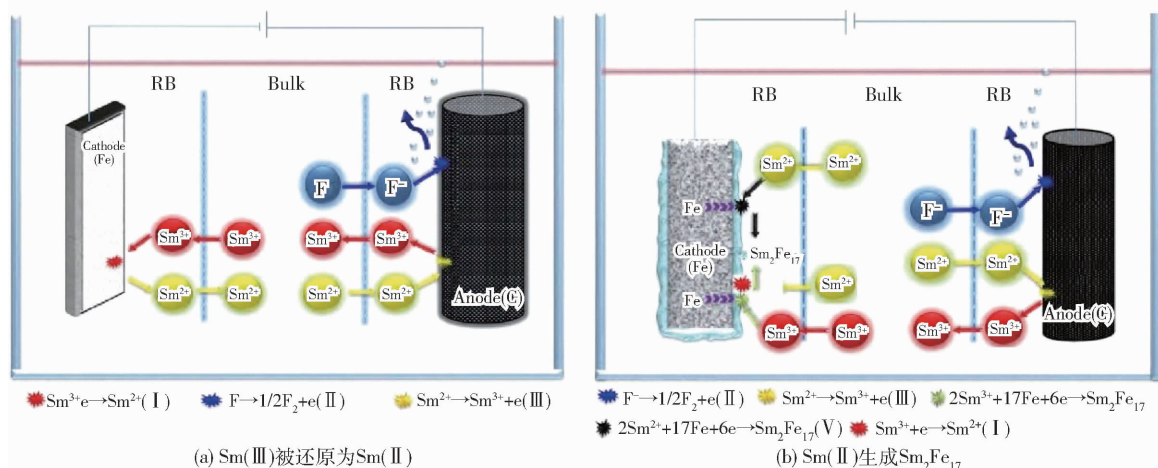


图3 熔盐电解法制备 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 合金的机制示意图^[38]

Fig. 3 Electrochemical reduction mechanism schematics for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy by molten salt electrolysis^[38]

和 0.7 V 下恒电位电解 0.5 h, 在液态锡阴底的底部形成 Dy-Nd-Sn 合金。

目前, 采用惰性阴极和活性固态阴极实现了一些稀土合金的工业化生产, 如镓铁、钆铁、钪铁、镧铁、铈铁、钕铁、镨铁、钆铁、镧铁、钕铁、镨铁等^[45]。采用活性液态阴极时, 需要将液态电极中活性金属的活度始终保持在较低值, 且液态阴极容易上浮, 反应较难控制, 因而液态阴极法尚未应用于大规模电解制备稀土合金^[46]。此外, 目前制备产品大多是合金薄膜, 关于稀土金属提取效率的研究较少, 且电解温度、电流密度、熔盐物化性质对电解过程的影响较复杂。

2 我国稀土熔盐电解技术研究进展

2.1 稀土熔盐电解槽研究进展

电解槽是熔盐电解法生产稀土金属及其合金的主体设备, 槽结构对于金属的生产至关重要。目前工业生产一般使用上插阴阳极的中小型电解槽, 规模为 6~8 kA, 10~15 kA 的大型电解槽也在逐步推广中。年产 1 500 t 以下、电解槽电流小于 5 kA、电流效率低于 85% 的轻稀土金属冶炼项目逐渐被淘汰。中小型稀土电解槽成本低, 配置简单, 适用于市场需求不大的产品。大型稀土电解槽生产过程中具有良好的热稳定性, 易于集中收集灰尘, 实现自动控制, 使用寿命长^[47]。包头稀土研究院在 20 世纪 90 年代开始对大型氟化物熔盐体系电解槽进行研究, 21 世纪初完成了 25 kA 大型电解槽电解氧化钕的工艺研发, 随后该电解槽开始工业试验生产^[48]。

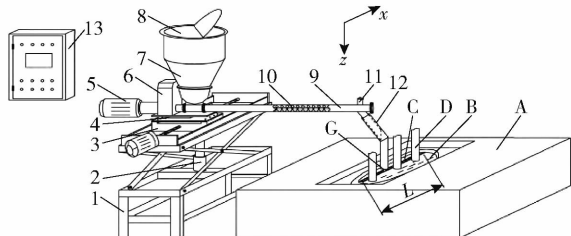
上插阴阳极的稀土电解槽便于操作、成本低。但是, 阳极消耗严重, 能耗高, 稀土金属易发生二次氧化^[49]。颜世宏等^[50]研究了底置阴极稀土电解槽, 发现采用底置阴极电解制备稀土金属可节约生产成本、降低工人劳动强度、减少稀土金属二次氧化, 提高电流效率, 便于自动化控制。陈宇昕等^[51]采用数值模拟方法对底置阴极稀土电解槽进行了研究, 分别考察了槽内的磁场、电场以及流场对电解过程的影响, 结果表明极距为 15 cm 时槽电压达到最大值, 为 6.89 V, 远小于目前常用的上插式阴阳极电解槽的槽电压 (10 V)。李芳等^[52]通过对槽内流场模拟分析, 研究了方形和圆形底置阴极稀土电解槽, 结果表明圆形槽结构更具优势。首先圆形稀土电解槽内的熔盐循环流动更好, 有更均匀的流场分布; 其次, 圆形槽内熔盐在相邻阳极之间流动速度小, 对阳极的冲刷腐蚀小, 有助于保障阳极的使用寿命。

2.2 稀土熔盐电解自动化技术

熔盐电解法制备稀土金属及其合金的工业自动化水平相对较低, 以手工操作为主, 主要表现在加料方式和出金属方式上, 这对生产稳定性、工作效率和产品质量造成不利影响。

包头稀土研究院承担了国家计委“万安培稀土熔盐电解槽关键技术与成套设备”产业化开发项目, 该设备实现了机械化自动加料^[53]。李华杰等^[54]研究了加料过程对稀土电解槽炉温和电流的影响, 并建立了稀土熔盐电解加料工艺制度, 开发了

如图4所示的基于液压升降装置、螺旋给料装置和伺服移动装置的粉末给料机,并采用S7-200PLC控制系统和伺服控制系统,研制了可灵活调节参数的自动加料控制系统。



1. 机架;2. 升降调节机构;3. 水平移动机构;4. 称重部件;5. 给料电机;6. 传动减速机构;7. 料仓;8. 补料口;9. 加料导管;10. 加料螺旋杆;11. 气口;12. 出料套管;13. 操作控制箱

图4 稀土金属电解粉末给料机结构^[54]

Fig.4 Rare earth metal electrolytic powder feeder structure^[54]

人工出金属比人工加料的劳动强度更大,严重阻碍了稀土电解槽的自动化发展。主流的出金属方式为人工舀出法和端坩法,但存在槽体热量损失较多、操作环境恶劣、不适用大型电解槽等问题。目前研究较多的自动出料技术有真空吸铸法和机械手出金属法。张小联等^[55]对稀土电解槽进行了虹吸出炉的试验研究,考察了金属材质种类、吸出高度、吸出管水平长度与形状等对稀土金属虹吸出炉的影响。结果表明,钛材质虹吸管有较好的性价比,虹吸管顶部的最佳长度为25~30 cm,最优的管形为直线小圆角形状,金属液实际吸出高度为理论值的0.80~0.83倍。熊云鹏等^[56]针对8 kA稀土电解槽,对真空吸铸出炉过程进行数值模拟,分析了负压抽吸管流动特性及其影响因素,设计了一种静压

出炉装置并进行出炉试验。马洪军等^[57]设计了一种由金属舀勺、舀勺柄、多自由度机械臂以及控制系统组成的机械舀出出炉装置,控制系统通过控制机械手运动带动金属勺完成稀土金属的舀出动作。

2.3 稀土熔盐电解智能化技术

为实现电解过程的智能化控制,需突破的关键技术是数据的实时采集,但由于电解过程处于一个高温、高腐蚀性的环境中,并且电解过程具有非线性、多变量耦合的特点,致使很多重要数据无法测定或不可连续测定。

杨培宏等^[58]提出研究稀土熔盐电解智能控制系统,总体结构如图5所示。通过采用模糊自适应PID控制算法协调控制加料量和电解电源,实现对电解槽熔盐温度的实时调整。使用该系统在6 kA熔盐电解槽中进行试验,结果表明,电解槽熔盐温度能够被该智能控制系统自适应调整,温度偏差在 $\pm 0.9\%$ 范围内。陶理科等^[59]研发了一套基于大数据平台的稀土金属冶炼智能化产线系统。该系统通过大数据平台实时监测电解过程中设备、物料、环境和相关作业人员信息,通过分析相关参数对产品质量、料比、能耗的影响实现生产工艺的参数调优,实现工艺参数在线智能优化。

张震等^[60]提出了一种能够准确提取图像火焰前景和特征的分类模型,以判断稀土熔盐电解过程原料含量状态。利用GA-LSTM神经网络建立熔盐表面火焰特征和稀土熔盐电解过程原料含量状态的非线性映射关系,模型的识别精度高达99.79%。尚海等^[61]对稀土电解过程中氧化稀土的浓度控制设计了相应的模糊控制器,仿真结果表明模糊控制在超调量、调节时间等方面均优于传统PID控制,满足了稀土电解过程中对氧化稀土浓度的控制。钟睿

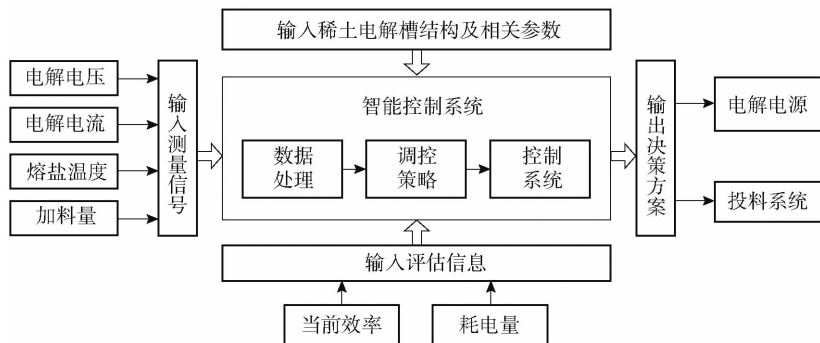


图5 智能控制系统总体结构^[58]

Fig.5 The framework of intelligent control systems^[58]

等^[62]提出了一种无损的稀土合金物理检测方法,通过分析声学信号的时域波形,建立镨钕合金碳含量与其声学信号特征的内在关联模型,依靠声学信号判断镨钕合金的碳含量;结果表明,声学信号的时域特征能较好区别镨钕合金的碳含量差异。

我国稀土熔盐电解产业在不断朝着大型化、自动化、智能化发展,电解槽由原来的 3 ~ 6 kA 发展到现在的 6 ~ 8 kA, 10 ~ 15 kA 的大型电解槽也在逐步推广中,提出了底置阴极稀土电解槽,研发了自动加料系统、真空吸铸法和机械手出金属法。电解过程智能化控制通过算法分析实时数据调整生产参数达到最佳生产指标,有望进一步提高产品质量。

3 室温熔盐体系电解制备稀土金属及其合金

室温熔盐(离子液体)在室温附近呈液态,由体积庞大的有机阳离子和无机或有机阴离子构成,结构高度不对称,因此熔点较低。其作为电解质应用于电解时,具有熔点和蒸气压低、化学稳定性和热稳定性好、电导率高、电化学窗口宽等优点^[63]。用于电沉积稀土金属及其合金的离子液体的阳离子主要有烷基取代的咪唑离子、吡咯离子、吡啶离子、季磷离子和季铵离子等,阴离子主要有卤素离子、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 和 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 等。根据离子液体的组成和物化性质,分为 4 种类型,即卤素金属酸盐型离子液体、空气和水稳定型离子液体、任务特定型离子液体、深共晶溶剂。

3.1 卤素金属酸盐型离子液体电解制备稀土金属及其合金

卤素金属酸盐型离子液体是由有机卤化物与金属氯化物混合而成,最常见的卤素金属酸盐型离子液体是由有机氯化物与氯化铝混合而成的氯铝酸盐 $\text{RCl}-\text{AlCl}_3$ (R^+ 代表有机阳离子),其可通过改变有机氯化物与金属氯化物的物质的量比调节其路易斯酸碱度,当 $\text{RCl}:\text{AlCl}_3 > 1$ 时离子液体呈碱性,当 $\text{RCl}:\text{AlCl}_3 < 1$ 时离子液体呈酸性^[64]。

20 世纪 80 年代初, Schoebrechts 等^[65]研究了 $\text{Yb}(\text{III})$ 在氯化丁基吡啶-氯化铝 ($[\text{BuPy}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$) 离子液体中的电化学反应机理, $\text{Yb}(\text{III})$ 和 $\text{Yb}(\text{II})$ 在酸性 $[\text{BuPy}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 中以 YbCl^{2+} 、 YbCl_2^+ 和 YbCl^+ 的形式存在, $\text{Yb}(\text{III})/\text{Yb}(\text{II})$ 的氧化还原反应是可逆的。Rao 等^[66]分别研究了 EuCl_3 、 SmCl_3 和

CeCl_3 在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ($[\text{Bmim}]\text{Cl}$) 离子液体中的电化学反应,循环伏安研究表明 $\text{Eu}(\text{III})$ 、 $\text{Sm}(\text{III})$ 和 $\text{Ce}(\text{III})$ 分别在 -0.769 V 、 -0.547 V 和 -0.558 V (vs. Pd) 下还原成 $\text{Eu}(\text{II})$ 、 $\text{Sm}(\text{II})$ 和 $\text{Ce}(\text{II})$ 。Yang 等^[67]研究了 $\text{Ln}(\text{III})$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Nd}$) 在 $20 \sim 65\text{ }^\circ\text{C}$ 的溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 ($[\text{Bmim}]\text{Br}$) 离子液体中的电化学反应,循环伏安研究表明 $\text{Eu}(\text{III})$ 的电化学还原反应是准可逆的,而其余三种镧系离子的电化学还原反应是不可逆的。Tsuda 等^[68]发现 LaCl_3 在氯化 1-乙基-3-甲基咪唑-氯化铝 ($[\text{Emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$) 离子液体中的溶解度随着酸度的增加而增加,在离子液体中加入 LiCl 和 SOCl_2 , 电沉积得到金属镧。Lisenkov 等^[69]以氯化 1-丁基-3-甲基咪唑-氯化铝 ($[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$) 离子液体作为电解质,在铂电极和铝合金电极上沉积得到厚度 $75\text{ }\mu\text{m}$ 、均匀球状结构的铈铝薄膜。

以卤素金属酸盐型离子液体为电解质,可电解得到稀土金属及其合金。然而,卤金属酸盐型离子液体价格较贵,易吸湿、发生潮解,因此需要在无水的环境下进行试验,限制了其大规模应用。

3.2 空气和水稳定型离子液体电解制备稀土金属及其合金

空气和水稳定型离子液体由 Wilkes 等在 20 世纪 90 年代提出,其通常由不对称的有机阳离子和 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 和 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 等阴离子组成。与卤金属酸盐型离子液体相比,空气与水稳定型离子液体在大气环境下较稳定,并且具有更宽的电化学窗口^[70]。

含 BF_4^- 或 PF_6^- 离子的空气和水稳定型离子液体在初始电沉积金属阶段占主导地位,尤其是与 Bmim^+ 离子结合。金炳勋等^[71,72]在 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ($[\text{Emim}][\text{BF}_4]$) 离子液体中电解得到颗粒直径为几百纳米的金属镧和镱, $\text{La}(\text{III})$ 和 $\text{Dy}(\text{III})$ 的电化学还原是受扩散控制的一步不可逆过程,扩散系数分别为 $(1.07 \sim 1.19) \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $(4.87 \sim 5.04) \times 10^{-10}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。苏彩娜等^[73]将 $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Sm}(\text{BF}_4)_3$ 溶解在 1-甲基-3-丁基四氟硼酸盐 ($[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$) 离子液体中,研究 Sm 、 Co 的共沉积机理,结果表明 Co^{2+} 诱导 Sm^{3+} 发生了共沉积,得到 Sm 质量分数在 $0 \sim 55\%$ 之间的 $\text{Sm}-\text{Co}$ 合金镀层,当合金中 Sm 质量分数大于 23% 时,出现非晶态的 $\text{Sm}-\text{Co}$ 合金。玉山江·哈斯木等^[74]在 1-丁基-3-

甲基咪唑六氟磷酸盐([Emim][PF₆])离子液体中加入乙二醇(EG)来增加CeCl₃的溶解度,研究了Ce(III)的电沉积行为。结果表明,Ce(III)还原成金属铈是受扩散控制的不可逆过程,扩散系数为 $2.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$,电沉积镀层为金属铈及其氧化物。

然而,报道称基于BF₄⁻和PF₆⁻的离子液体在长期使用时会缓慢水解产生HF^[75],随后以TfO⁻和NTf₂⁻等疏水阴离子为基础的离子液体被开发出来。Atifi等^[76]以Dy(OTf)₃为原料,发现Dy(III)在25℃下1-丁基-1-甲基吡啶三氟甲磺酸盐([BMP])

[OTf])离子液体中的电沉积遵循瞬时成核和由扩散控制的三维生长,金属Dy的回收率最高达80%。Andrew等^[77]将Sm(Tf₂N)₃溶解在1-丁基-1-甲基吡啶双三氟甲磺酰亚胺([BMP][Tf₂N])离子液体中,发现电解质中存在[Sm(Tf₂N)₄]⁻,循环伏安研究表明Sm(III)的电化学还原包括Sm(III) + e⁻ → Sm(II)和Sm(II) + 2e⁻ → Sm(0)两个步骤(循环伏安曲线如图6所示),在铜基体上电沉积得到了厚度3 μm的钐金属薄膜。

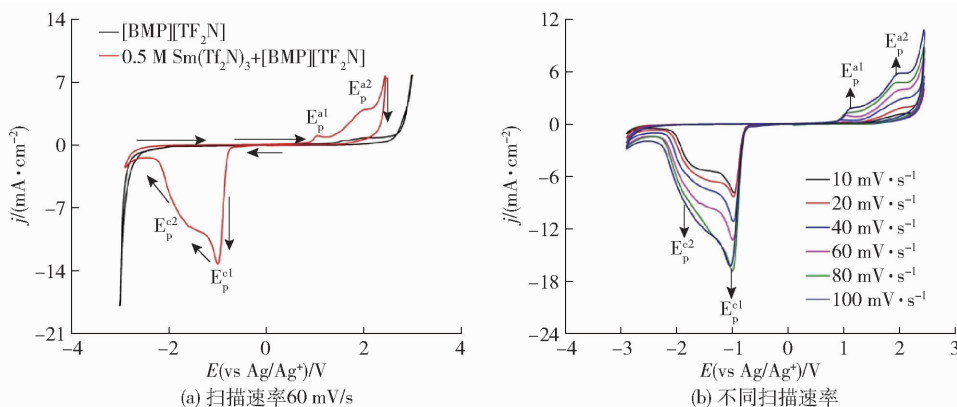


图6 (a) [BMP][Tf₂N]和[BMP][Tf₂N]-Sm(Tf₂N)₃的循环伏安曲线图(扫描速率60 mV/s);
(b) [BMP][Tf₂N]-Sm(Tf₂N)₃在不同扫描速率下的循环伏安曲线图^[77]

Fig. 6 (a) Cyclic voltammograms of [BMP][Tf₂N] and [BMP][Tf₂N]-Sm(Tf₂N)₃ (scan rate 60 mV/s); (b) Cyclic voltammograms of [BMP][Tf₂N]-Sm(Tf₂N)₃ at different scan rates^[77]

与包含[TfO]⁻和[NTf₂]⁻阴离子的离子液体相比,基于二腈胺[DCA]⁻阴离子的离子液体黏度较低,电导率较高,具有良好的配体特性,可以增加稀土化合物在离子液体中的溶解度^[78]。Zhang等^[78]以氯化镧为前驱体,发现La(III)在1-丁基-3-甲基咪唑二腈胺([Bmim][DCA])离子液体中的电化学还原是受扩散控制的不可逆过程,调节电沉积电位可得到纳米或纳米孔结构的金属镧。Xu等^[79]发现Nd(III)在110℃的1-乙基-3-甲基咪唑二腈胺([Emim][DCA])离子液体中不能单独被还原成金属Nd,但Nd(III)和Fe(II)在铜基底上可共沉积得到Nd-Fe合金。

相比卤素金属酸盐型离子液体,稀土氯化物、氧化物和氟化物等稀土无机盐在空气和水稳定型离子液体中的溶解度较低,电解试验一般以稀土有机盐作为前驱体,而且稀土离子的扩散系数较小^[80]。基

于[DCA]⁻阴离子的离子液体具有较低的黏度,同时对稀土有机盐有较好的溶解性能,然而其电化学稳定性不足,无法支持纯稀土的电沉积^[81]。

3.3 任务特定型离子液体电解制备稀土金属及其合金

为克服空气和水稳定型离子液体中稀土无机盐溶解度低的问题,需要合成对稀土无机盐溶解性能较好的任务特定型离子液体。常见的任务特定型离子液体有含金属配合物阳离子的离子液体和溶剂化离子液体。

Bagri等^[82]将Ln(NTf₂)₃(Ln:Nd,Dy,Gd和Pr)溶解在磷酸三甲基(TMP)中性配体中,合成了一类含有稀土配合物阳离子[Ln(TMP)₃]³⁺的任务特定型离子液体,其电化学窗口约为6 V,可在室温下电沉积得到金属Nd、Dy、Gd和Pr。

石忠宁团队合成了一种1,3-二甲基-2-咪唑啉酮

-硝酸锂(DMI-LiNO₃)溶剂化离子液体,并将其用于室温电沉积铝、稀土及其合金。Zhang 等^[83]以 LaCl₃为前驱体,在 DMI-LiNO₃溶剂化离子液体中电沉积得到金属镧。Liu 等^[84]测定了 DMI-LiNO₃溶剂化离子液体在不同温度下的密度、电导率和黏度,发现 Nd(III)的电化学还原为扩散控制的一步不可逆过程,扩散系数为 $5.08 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。姚宇等^[85]研究了 DMI-LiNO₃-Nd(CF₃SO₃)₃中 Nd(III)的电化学还原过程和成核机理;结果表明,金属钕在电极上符合三维瞬时成核的生长机理。较佳的工艺条件

为沉积电势 -3.2 V (vs. Pt),沉积时间大于 2 h,沉积温度 50 °C。王立等^[86]以 SmCl₃为原料,从该溶剂化离子液体中电沉积得到球形颗粒的金属钐,夹杂部分氧化,Sm 元素含量可达 72.25% (质量分数),Sm 的沉积是两步得电子还原过程。鲁小青等^[87]在 DMI-LiNO₃-Nd(CF₃SO₃)₃-FeCl₂-H₃BO₃中电沉积 2 h 得到 NdFe₃B₃薄膜,其中 Nd、Fe、B 元素分布均匀,质量分数分别为 27.44%、27.90% 和 7.51%,阴极产物 SEM 显微图和 EDS 能谱图如图 7 所示。

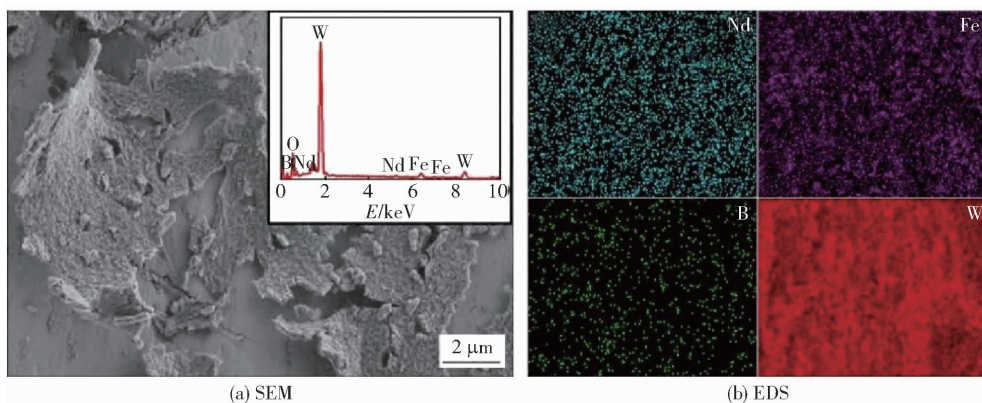


图 7 在 DMI-LiNO₃-Nd(CF₃SO₃)₃-FeCl₂-H₃BO₃中电沉积 4 h 的阴极产物 SEM 和 EDS 谱图^[87]

Fig. 7 SEM and EDS spectra of cathodic products electrodeposited in DMI-LiNO₃-Nd(CF₃SO₃)₃-FeCl₂-H₃BO₃ for 4 h^[87]

与传统离子液体相比,金属配合物阳离子更容易接近带负电荷的电极表面,可以实现更优的传质,进而实现更大电流密度、效率更高的电沉积过程,关键是选择合适的配位配体和电荷平衡阴离子^[88]。溶剂化离子液体为低成本电化学制备稀土金属及其合金提供了新的思路,其电导率较高、电化学窗口较宽、溶解性能较好^[85]。

3.4 深共晶溶剂电解制备稀土金属及其合金

深共晶溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs)最早由 Abbott 等于 2003 年提出,是通过氢键受体(通常是季铵盐)和氢键供体之间的氢键相互作用而形成的混合物^[89]。氯化胆碱(ChCl)是合成 DESs 最常用的季铵盐,常见的氢键供体有尿素、多元醇(乙二醇、甘油)、羧酸(草酸、丙二酸)。

郭承育^[90]和王金贵^[91]等研究了 Ce(III)和 La(III)在乙酰胺-尿素-NaBr 离子液体中的电化学行为,结果表明,稀土金属离子不能单独还原成金属,

但是可以与 Co(II)或 Ni(II)一起诱导共沉积,得到非晶态的 Co-La、Ni-Nd 合金膜。龚晓钟等^[92]在甲酰胺-尿素-NaBr-KBr 离子液体中沉积得到由金属镧及少量氧化镧组成的薄膜,研究了甲酰胺的含量和电流密度对金属膜的形貌和金属 La 含量的影响;结果表明,电流密度过低或过高都使沉积膜的表面形态呈现疏松和粗糙,沉积膜中金属镧的含量先随着电流密度的增大而提高,后又降低。Kopczyński^[93]将 NiCl₂、CeCl₃、NH₄Cl 和 H₃BO₃溶于氯化胆碱-乙二醇离子液体中,采用计时电位法沉积得到由 85% Ce 和 15% Ni 组成的 Ce-Ni 合金镀层。

姜欣等^[94]发现 Y(III)、Sm(III)、Tb(III)在氯化胆碱-尿素离子液体中的电化学还原受扩散控制,60 °C下扩散系数分别为 7.3744×10^{-13} 、 1.1032×10^{-12} 和 $9.2936 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$,得到具有二维纳米网络结构的钇、钐、铽等稀土金属。Li 等^[95]研究了氯化胆

碱-尿素离子液体中 Co(II)、Mg(II)、Pr(III)的电化学行为,当 Pr(III)/Mg(II)的浓度比为 4:3,在铜基底上电沉积 30 min 制备得到致密的镨镁钴合金薄膜,其中 Pr 的质量分数可达 13.22%。Liu 等^[96]将 CoCl₂和 NdCl₃溶解于氯化胆碱-尿素离子液体中,研究了 Co-Nd 合金共沉积的电化学机理。结果表明,钕不能被单独沉积,而可以从含有 Co(II)和 Nd(III)离子的电解质中共沉积,Co-Nd 合金薄膜是在扩散控制下的瞬时形核形成,由 96.26% 的 Co 和 3.74% 的 Nd(质量分数)组成。Cojocar 等^[97]在 70℃ 的氯化胆碱-尿素离子液体中电沉积 Sm(III)和 Co(III)。在 0.5 ~ 1.5 mA/cm² 的电流密度下获得的 Sm-Co 镀层均匀,其成分随所施加电流密度的变化而变化。利用氧化铝模板从尿素-氯化胆碱离子液体中沉积获得了直径为 50 nm 的 Sm-Co 纳米线。

深共晶溶剂被认为是一类新型离子液体,因为其具有许多相同的物化性质,包括较高的热稳定性,低挥发性,低蒸汽压和低熔点。然而,与其他类型的离子液体相比,深共晶溶剂通常价格低廉,可生物降解,而且更容易制备^[98]。将这种新型离子液体作为电沉积介质,可以制备得到均匀致密的镀层,也可以得到特殊形貌的沉积物。

4 结论与展望

4.1 结论

在高温熔盐体系中,不同稀土的电化学行为不尽相同,非变价金属在电解过程中被一步还原成稀土金属,变价金属在电解还原过程中 RE(III)与 RE(II)相互转换,电流空耗导致电流效率较低;采用惰性阴极和活性固态阴极电解实现了稀土合金的工业化生产,而采用活性液态阴极时,需要液态电极中沉积金属的活度始终保持在较低的值,而且液态阴极容易上浮,反应较难控制,因而液态阴极法尚未应用于大规模电解制备稀土合金。

在离子液体体系中,电解制备稀土金属,得到的产物多为颗粒或薄膜状,制备出块体金属尚有一定困难,但以稀土合金锻层制备为目标,一方面沉积电位更正,另一方面,在磁性薄膜与防腐蚀涂层方面也有十分现实的意义;卤素金属酸盐型离子液体的高吸湿性使其必须在基本无水的条件下制备和应用;空气和水稳定型离子液体对稀土无机盐的溶解度较差,一般以稀土有机盐为原料进行电沉积;溶剂化离

子液体和深共晶溶剂具备传统离子液体良好的电导率和宽的电化学窗口,还拥有低成本、高稳定性和较好的溶解性能。

4.2 建议及展望

高温熔盐电解制备稀土金属及其合金已经取得了较大的进步,但在实际应用中仍存在问题亟待解决,如电解质体系表现出挥发性和腐蚀性,以及高尾气排放,这不满足日益提高的环保要求;生产工艺能耗较高、电能效率较低;稀土生产设备以手工操作为主,自动化水平低。因此,未来熔盐电解制备稀土金属及其合金要不断开发节能环保和可持续发展的生产工艺和电解设备。此外,我国是世界稀土生产、出口和消费的第一大国,但主要侧重于原料的开采和生产,对于深加工产品的研发和应用均落后于国外。因此,为了提高产品质量,打破关键技术的封锁,开发出自己的技术和产品,需要加强对熔盐电解方面的基础和机理研究,对其进行更深入、更系统地研究,如熔盐物化性质、电解质体系设计、电化学反应机理、电沉积层的成核和生长机制等。离子液体作为一种新型电解质应用于电解制备稀土金属及其合金中,能够解决高温熔盐电解生产过程中的诸多问题,但仍存在原料成本高、电导率较低、稀土化合物溶解度较低、金属产物纯度不高等问题,继续开发具有低黏度、高盐溶解度、高稳定性等优异理化性能的低成本离子液体,对于低温电解制备稀土金属及其合金具有重要意义。其次,尽管大多数稀土金属及其合金已成功地从离子液体中电沉积出来,然而这些研究大多局限于实验室规模,如何将实验室规模扩大到中试试验规模,将中试试验规模推广到工业化生产,这是今后离子液体电解制备稀土金属及其合金的重难点工作。

[参考文献]

- [1] CHEN Z, ZHANG Z, CHI R. Leaching process of weathered crust elution-deposited rare earth ore with formate salts[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 598752.
- [2] 李翔宇. 熔盐电解制备稀土钴合金及其电化学行为研究[D]. 哈尔滨工程大学, 2021.
LI X Y. Preparation of rare earth cobalt alloys by molten salt electrolysis and its electrochemical behavior [D]. Harbin Engineering University, 2021.
- [3] 庞思明, 颜世宏, 李宗安, 等. 我国熔盐电解法制备稀土金属及其合金工艺技术进展[J]. *稀有金属*, 2011, 35(3): 440 - 450.
PANG S M, YAN S H, LI Z A, et al. Progress of process

- technology for the preparation of rare earth metals and their alloys by molten salt electrolysis in China[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2011, 35(3): 440–450.
- [4] 张保国, 高靖, 刘玉宝, 等. 溶剂化离子液体 DSEF 技术制备大块稀土基础研究[C]//中国稀土学会、江西理工大学、国家稀土功能材料创新中心. 中国稀土学会第四届青年学术会议摘要集. 2023: 1.
- ZHANG B G, GAO J, LIU Y B, et al. Basic research on the preparation of bulk rare earths by solvated ionic liquid DSEF technology[C]//China Rare Earth Society, Jiangxi University of Science and Technology, National Innovation Center for Rare Earth Functional Materials. Abstracts of the Fourth Youth Conference of the Chinese Society of Rare Earths. 2023: 1.
- [5] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3508–3576.
- [6] TAKENAKA T, ISAZAWA S, MISHINA M, et al. Electrorefining of magnesium in molten salt and its application for recycling[J]. Materials Transactions, 2003, 44(4): 546–551.
- [7] 谢忠鑫. LiF–CaF₂–Sm₂O₃ 熔盐体系 Sm(III) 电化学还原机理研究[D]. 江西理工大学, 2023.
- XIE Z X. Electrochemical reduction mechanism of Sm(III) in LiF–CaF₂–Sm₂O₃ molten salt system[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2023.
- [8] 康佳, 闫奇操, 刘玉宝, 等. 熔盐电解法制备镧合金的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2022(6): 110–115.
- KANG J, YAN Q C, LIU Y B, et al. Progress in the preparation of lanthanum alloys by molten salt electrolysis[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(6): 110–115.
- [9] 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. Progress in the preparation of Sm alloys by molten salt electrolysis[J]. Materials China, 2022, 41(2): 148–155.
- [10] SAHOO D K, SINGH H, KRISHNAMURTHY N. Current efficiency in electro-winning of lanthanum and cerium metals from molten chloride electrolytes[J]. Rare Metals, 2013, 32(3): 305–311.
- [11] RAYAPROLU S, CHIDAMBARAM D. Electrochemical deposition of terbium from molten salts[J]. ECS Transactions, 2014, 58(45): 51–66.
- [12] TANG H, PESIC B. Electrochemistry of ErCl₃ and morphology of erbium electrodeposits produced on Mo substrate in early stages of electrocrystallization from LiCl–KCl molten salts[J]. Electrochimica Acta, 2014, 133: 224–232.
- [13] BERMEJO M R, BARRADO E, MARTÍNEZ A M, et al. Electrodeposition of Lu on W and Al electrodes: Electrochemical formation of Lu–Al alloys and oxoacidity reactions of Lu(III) in the eutectic LiCl–KCl[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 617(1): 85–100.
- [14] 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, 2015, 36(5): 123–132.
- WABG X S, WANG Z Q, CHEN D H, et al. Rare earth metal preparation technology development and current status[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(5): 123–132.
- [15] LI B C, LI S J, KONG Y P, et al. Dissolution mechanism and electrochemical behavior of CeO₂ in molten CeF₃–LiF–BaF₂[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(3): 749–754.
- [16] MASSOT L, GIBILARO M, NICAISE J, et al. Electrochemical behaviour of Lanthanum fluoride and Praseodymium fluoride on inert and reactive electrodes in molten LiF–CaF₂[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2021, 246: 109797.
- [17] CVETKOVIĆ V S, FELDHAUS D, VUKIĆEVIĆ N M, et al. Investigation on the electrochemical behaviour and deposition mechanism of neodymium in NdF₃–LiF–Nd₂O₃ melt on Mo electrode[J]. Metals, 2020, 10(5): 576.
- [18] ZUO Y, LI X J, JIANG F, et al. Electrochemical behavior of Sm(III)/Sm(II) and extraction of Sm on reactive electrode from molten LiF–BeF₂[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 315: 123737.
- [19] MASSOT L, CHAMELOT P, CASSAYRE L, et al. Electrochemical study of the Eu(III)/Eu(II) system in molten fluoride media[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(26): 6361–6366.
- [20] LIAO C, CAI B, WANG X, et al. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in eutectic LiF–DyF₃ at tungsten and copper electrodes[J]. Journal of Rare Earths, 2020, 38(4): 427–435.
- [21] ZHANG Y, CAI B, WANG X, et al. Investigation into cathodic reduction process of Yb(III) ion in (LiF–YbF₃) eut. -Yb₂O₃ molten salt system[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 926: 116913.
- [22] WANG C, CHEN J, LI B, et al. Cathodic behavior of scandium(III) on reactive copper electrodes in LiF–CaF₂ eutectic molten salt[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(10): 1641–1650.
- [23] YU G, ZHOU L, LIU F, et al. Electrochemical co-reduction of Y(III) and Al(III) in a fluoride molten salt system and electrolytic preparation of Y–Al intermediate alloys[J]. Journal of Rare Earths, 2022, 40(12): 1945–1952.
- [24] 刘东辉. 诱导还原一步制备钐—铁族合金材料应用基础研究[D]. 江西理工大学, 2022.
- LIU D H. Applied basic research on one-step preparation of samarium-iron group alloys by induced reduction[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [25] 彭军军. LiF–CaF₂–NdF₃ 熔盐体系活性电极表面反应机理研究[D]. 江西理工大学, 2023.
- PEMG J J. Surface reaction mechanism of active electrode in LiF–CaF₂–NdF₃ molten salt system[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2023.

- [26] GAO Y, SHI Y, LIU X, et al. Cathodic behavior of samarium (III) and Sm-Al alloys preparation in fluorides melts [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 208-214.
- [27] 陈淑梅. LiF-DyF₃-MeO 熔盐微观结构及电解制备 Dy-Cu 中间合金研究[D]. 江西理工大学, 2021.
- CHEN S M. Study on the microstructure of LiF-DyF₃-MeO molten salt and electrolytic preparation of Dy-Cu intermediate alloy[D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2021.
- [28] SHI Y, LIU X, GAO Y, et al. Electrochemical behavior of Dy (III) and Dy-Fe alloys preparation by co-reduction in molten fluoride salts[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(4): D263-D268.
- [29] PAN P, YAN SH, ZHOU L, et al. Electrochemical formation of La-Al intermetallic compounds in fluoride melts [J]. *Rare Metals*, 2023, 42(9): 3170-3176.
- [30] WANG J, LI M, HAN W, et al. Electrochemical co-reduction of holmium and magnesium ions in eutectic LiCl-KCl salts [J]. *Rare Metals*, 2022, 41(4): 1394-1402.
- [31] LIU Y H, YAN Y D, ZHANG M L, et al. Electrochemical synthesis of Sm-Co metal magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Co(II) in LiCl-KCl-SmCl₃-CoCl₂ melt [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 249: 278-289.
- [32] 姜海玲. La(III) 在不同电极上的电化学行为及熔盐电解制备 La 合金[D]. 哈尔滨工程大学, 2018.
- JIANG H L. Electrochemical behavior of La(III) at different electrodes and preparation of La alloys by molten salt electrolysis [D]. Harbin Engineering University, 2018.
- [33] CHEN Y, YE K, ZHANG M. Preparation of Mg-Yb alloy film by electrolysis in the molten LiCl-KCl-YbCl₃ system at low temperature[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(1): 128-133.
- [34] CASTRILLEJO Y, VEGA A, VEGA M, et al. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl. Determination of thermodynamic properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 118: 58-66.
- [35] 邱小英, 蓝桥发, 邱小兵, 等. 熔盐电解法制备 Y-Ni 合金工艺研究[J]. *稀土*, 2024, 45(2): 105-112.
- QIU X Y, LAN Q F, QIU X B, et al. Study on the preparation of Y-Ni alloy by molten salt electrolysis method [J]. *Chinese Rare Earths*, 2024, 45(2): 105-112.
- [36] 何几文. 氯化物熔盐体系电解制备 Y-Ni-Al 合金的机理研究[D]. 安徽工业大学, 2020.
- HE J W. Mechanistic study of Y-Ni-Al alloys prepared by electrolysis in chloride molten salt system [D]. Anhui University of Technology, 2020.
- [37] 林觉远. 氟化物熔盐体系自耗阴极电解制备 Dy-Cu 合金的研究[D]. 江西理工大学, 2019.
- LIN J Y. Preparation of Dy-Cu alloys by self-consuming cathodic electrolysis in fluoride molten salt system [D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [38] 任梦, 刘玥池, 闫奇操. 熔盐电解法制备单一 Sm₂Fe₁₇ 合金相的机制研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(6): 2220-2226.
- REN M, LIU Y C, YAN Q C. Mechanistic study of the preparation of a single Sm₂Fe₁₇ alloy phase by molten salt electrolysis [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(6): 2220-2226.
- [39] KUBOTA T, IIDA T, NOHIRA T, et al. Formation and phase control of Co-Gd alloy films by molten salt electrochemical process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 379(1-2): 256-261.
- [40] 张永健. LiF-CaF₂-Yb₂O₃ 熔盐体系热力学及电化学性质研究[D]. 江西理工大学, 2023.
- ZHANG Y J. Thermodynamic and electrochemical properties of LiF-CaF₂-Yb₂O₃ molten salt system [D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2023.
- [41] 杨庆山, 陈建军, 谢建秋. 氟化物熔盐体系中电解制备镁-钆中间合金[J]. *稀有金属*, 2007(S1): 45-49.
- YANG Q S, CHEN J J, XIE J Q. Preparation of magnesium-neodymium intermediate alloys by electrolysis in fluoride molten salt system [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007(S1): 45-49.
- [42] 刘红霞. 熔盐电解制备 Al-Sm 中间合金及 Sm 在镁合金中的应用研究[D]. 赣南师范学院, 2017.
- LIU H X. Preparation of Al-Sm intermediate alloys by molten salt electrolysis and application of Sm in magnesium alloys [D]. Gannan Normal University, 2017.
- [43] LIU Y L, YUAN L Y, KUI-LIU, et al. Electrochemical extraction of samarium from LiCl-KCl melt by forming Sm-Zn alloys [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 120: 369-378.
- [44] KURIYAMA A, HOSOKAWA K, KONISHI H, et al. Electrochemical formation of RE-Sn (RE = Dy, Nd) alloys using liquid Sn electrodes in a molten LiCl-KCl system [J]. *ECS Transactions*, 2016, 75(15): 341-348.
- [45] 刘玉宝, 陈国华, 于兵, 等. 熔盐电解法制备稀土金属技术研究进展[J]. *稀土*, 2021, 42(5): 133-143.
- LIU Y B, CHEN G H, YU B, et al. Research progress of rare earth metal preparation technology by molten salt electrolysis method [J]. *Chinese Rare Earths*, 2021, 42(5): 133-143.
- [46] WANG Y, GE J, ZHUO W, et al. Electrochemical extraction of lanthanum in molten fluoride salts assisted by KF or NaF [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 104: 106468.
- [47] 刘玉宝, 陈国华, 于兵, 等. 熔盐电解法制备稀土金属技术研究进展[J]. *稀土*, 2021, 42(5): 133-143.
- LIU Y B, CHEN G H, YU B, et al. Progress in the technology of preparing rare earth metals by molten salt electrolysis [J]. *Chinese Rare Earths*, 2021, 42(5): 133-143.
- [48] 陈国华, 刘玉宝. 稀土熔盐电解技术研究进展[J]. *稀土信息*, 2015(10): 12-15.
- CHEN G H, LIU Y B. Research progress of rare earth molten

- salt electrolysis technology [J]. *Rare Earth Information*, 2015 (10): 12–15.
- [49] 冀燕子, 肖发新, 孙树臣, 等. 大电流稀土熔盐电解槽槽型研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2022, 40(1): 38–45.
- Ji Y Z, Xiao F X, Sun S Q, et al. Research progress on the tank type of high-current rare earth molten salt electrolyzer[J]. *Journal of The Chinese Society of Rare Earths*, 2022, 40(1): 38–45.
- [50] 颜世宏, 李宗安, 陈德宏, 等. 下阴极稀土金属电解槽及采用该电解槽的电解工艺: CN200710120258.5 [P]. 2012–07–11 [2024–03–21].
- Yan S H, Li Z A, Chen D H, et al. Lower cathode rare earth metal electrolyzer and electrolytic process utilizing the electrolyzer: CN200710120258.5 [P]. 2012–07–11 [2024–03–21].
- [51] 陈宇昕. 10 kA 底部阴极稀土电解槽电—磁一流多物理场耦合仿真[D]. 内蒙古科技大学, 2014.
- Chen Y X. Simulation of coupled electric-magnetic-fluid multiphysics fields in a 10 kA bottom-cathode rare-earth electrolyzer [D]. Inner Mongolia University of Science and Technology, 2014.
- [52] 李芳. 6 kA 底部液态阴极结构钕电解槽设计及优化研究[D]. 西安建筑科技大学, 2020.
- Li F. Design and optimization study of neodymium electrolyzer with 6 kA bottom liquid cathode structure [D]. Xi'an University of Architecture and Technology, 2020.
- [53] 夏国金. 包头稀土研究院承担的国家计委稀土项目取得较好进展[J]. *稀土信息*, 2001(2): 4.
- Xia G J. Baotou rare earth research institute has made good progress in the rare earth project undertaken by the state planning commission[J]. *Rare Earth Information*, 2001(2): 4.
- [54] 李华杰, 黄德晟. 稀土金属高温电解粉末给料机及给料控制方式研究[J]. *有色金属科学与工程*, 2019, 10(1): 98–102.
- Li H J, Huang D S. Research on rare earth metal high temperature electrolysis powder feeder and feeding control mode [J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2019, 10(1): 98–102.
- [55] 张小联, 胡珊玲, 王科军, 等. 稀土金属电解虹吸出炉技术研究[J]. *稀土*, 2007(5): 49–51+63.
- Zhang X L, Hu S L, Wang K J, et al. Rare earth metal electrolysis siphon out technology research [J]. *Chinese Rare Earths*, 2007(5): 49–51+63.
- [56] 熊宇鹏. 基于 CFD 的稀土金属电解出炉技术研究[D]. 江西理工大学, 2019.
- Xiong Y P. CFD-based rare earth metal electrolytic discharge technology research [D]. Jiangxi University of Science and Technology, 2019.
- [57] 马洪军, 赵海营, 赵良忠, 等. 一种稀土电解槽出金属的装置和方法: CN201510556112. X [P]. 2018–05–15 [2024–03–22].
- Ma H J, Zhao H Y, Zhao L Z, et al. A device and method for metal discharge from a rare earth electrolysis tank: CN201510556112. X [P]. 2018–05–15 [2024–03–22].
- [58] 杨培宏, 王新春, 刘玉宝, 等. 稀土熔盐电解智能控制系统研究与应用[J]. *稀土*, 2022, 43(3): 34–40.
- Yang P H, Wang X C, Liu Y B, et al. Research and application of intelligent control system for rare earth molten salt electrolysis [J]. *Chinese Rare Earths*, 2022, 43(3): 34–40.
- [59] 陶理科, 秦赞, 李辰辉, 等. 智能化稀土金属冶炼大数据平台的研发及应用研究[J]. *稀土信息*, 2023(04): 21–25.
- Tao L G, Qin Y, Li C H, et al. Research and development of intelligent rare earth metals smelting big data platform and application research [J]. *Rare Earth Information*, 2023(4): 21–25.
- [60] 张震, 朱尚琳, 伍昕宇, 等. 基于 GMM 和 GA-LSTM 的稀土熔盐电解过程原料含量状态识别模型[J]. *中国有色金属学报*, 2024: 1–20.
- Zhang Z, Zhu S L, Wu X Y, et al. Rare earth molten salt electrolysis process raw material content state identification model based on GMM and GA-LSTM [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2024: 1–20.
- [61] 尚海, 王新春. 基于模糊控制的氧化稀土浓度控制研究[J]. *电工技术*, 2022(20): 13–15.
- Shang H, Wang C X. Research on the control of oxidized rare earth concentration based on fuzzy control [J], *Electric Engineering*, 2022(20): 13–15.
- [62] 钟睿, 曾波华, 李嘉豪, 等. 基于声学特征分析的镨钕合金无损检测方法研究[J]. *中国有色冶金*, 2024, 53(1): 119–126.
- Zhong R, Zeng B H, Li J H, et al. Research on non-destructive testing method of praseodymium alloy based on acoustic characterization [J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2024, 53(1): 119–126.
- [63] 周剑. 低共熔溶剂中稀土—铁族磁性材料的电化学生成与机理[D]. 中国石油大学(北京), 2023.
- Zhou J. Electrochemical synthesis and mechanism of rare earth-iron group magnetic materials in low eutectic solvents [D]. China University of Petroleum (Beijing), 2023.
- [64] ESTAGER J, HOLBREY J D, SWADZBA-KWAŚNY M. Halometallate ionic liquids-revisited [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(3): 847–886.
- [65] SCHOEBRECHTS J P, GILBERT B P, DUYCKAERTS G. Electrochemical and spectroscopic studies of the lanthanides in the $\text{AlCl}_3 + 1\text{-}n\text{-butylpyridinium chloride}$ melt at 40 °C [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1983, 145(1): 127–138.
- [66] RAO C J, VENKATESAN K A, NAGARAJAN K, et al. Electrochemical and thermodynamic properties of europium(III), samarium(III) and cerium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium

- chloride ionic liquid[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2010, 399(1): 81–86.
- [67] YANG X, HE L, QIN S, et al. Electrochemical and thermodynamic properties of Ln(III) (Ln = Eu, Sm, Dy, Nd) in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid[J]. *PLoS ONE*, 2014, 9(4): e95832.
- [68] TSUDA T, NOHIRA T, ITO Y. Electrodeposition of lanthanum in lanthanum chloride saturated AlCl_3 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salts[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(12): 1891–1897.
- [69] LISENKOV A, ZHELUDKEVICH M L, FERREIRA M G S. Active protective Al–Ce alloy coating electrodeposited from ionic liquid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(6): 729–732.
- [70] 邱圆. 离子液体中电沉积稀土金属钪的研究[D]. 北京有色金属研究总院, 2016.
- QIU Y. Electrodeposition of lanthanum rare earth metals in ionic liquids[D]. Beijing General Research Institute of Nonferrous Metals, 2016.
- [71] 金炳勋, 谢宏伟, 毛景, 等. 1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐离子液体中镱电沉积行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(5): 881–884.
- JIN B X, XIE H W, MAO J, et al. Behavior of dysprosium electrodeposition in ionic liquids of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(5): 881–884.
- [72] 金炳勋, 谢宏伟, 顾惠敏, 等. La^{3+} 离子在 EMIMBF₄ 离子液体中的电化学行为研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(4): 599–602.
- JIN B X, XIE H W, GU H M. et al. Electrochemical behavior of La^{3+} ions in EMIMBF₄ ionic liquids[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(4): 599–602.
- [73] 苏彩娜. 离子液体电沉积稀土—铁族合金的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2011.
- SU C N. Electrodeposition of rare earth-iron group alloys by ionic liquids[D]. Harbin Institute of Technology, 2011.
- [74] 哈斯木玉山江, 刘瑞泉, 米红宇. 离子液体中铈的电沉积行为[J]. *稀有金属*, 2014, 38(3): 432–440.
- HA SI MU Y S J, LIU R Q, MI H Y. Electrodeposition behavior of cerium in ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2014, 38(3): 432–440.
- [75] VILLAGRÁN C, DEETLEFS M, PITNER W R, et al. Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(7): 2118–2123.
- [76] ATIFI A, BAEK D L, FOX R V. Electrodeposition of dysprosium in pyrrolidinium triflate ionic liquid at ambient temperature: unraveling system efficiency and impact of solvation interplays on the reduction process[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 378: 138140.
- [77] ANDREW C, JAYAKUMAR M. Voltammetric behaviour and electrodeposition of samarium in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquid[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(9): 092517.
- [78] ZHANG Q B, YANG C, HUA Y X, et al. Electrochemical preparation of nanostructured lanthanum using lanthanum chloride as a precursor in 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(6): 4701–4707.
- [79] XU X, STURM S, ZAVASNIK J, et al. Electrodeposition of a rare-earth iron alloy from an ionic-liquid electrolyte[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(11): 2860–2869.
- [80] RUDNEV A V. Electrodeposition of lanthanides from ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Russian Chemical Reviews*, 2020, 89(12): 1463–1482.
- [81] GEYSSENS P, LIN P C, FRANSER J, et al. Electrodeposition of neodymium and dysprosium from organic electrolytes[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(15): 9070–9079.
- [82] BAGRI P, LUO H, POPOVS I, et al. Trimethyl phosphate based neutral ligand room temperature ionic liquids for electrodeposition of rare earth elements[J]. *Electrochemistry Communications*, 2018, 96: 88–92.
- [83] ZHANG B G, YAO Y, SHI Z N, et al. Communication—direct room-temperature electrodeposition of La from LaCl_3 in an organic solvent supported by LiNO_3 [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(6): D218–D220.
- [84] LIU A M, YAO Y, GUO M X, et al. Physicochemical properties of DMI– LiNO_3 solvated ionic liquid and its application in electrodeposition of neodymium at room temperature[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(8): 2522–2531.
- [85] 姚宇. 溶剂化离子液体室温电沉积稀土金属钕[D]. 东北大学, 2020.
- YAO Y. Room temperature electrodeposition of rare earth metal neodymium in solvated ionic liquid[D]. Northeastern University, 2020.
- [86] 王立, 张保国, 张维民, 等. 新型室温熔盐电化学提取稀土金属 Sm 及其过程机制[J]. *稀有金属*, 2023, 47(4): 594–600.
- WANG L, ZHANG B G, ZHANG W M, et al. Novel room temperature molten salt electrochemical extraction of rare earth metals Sm and its process mechanism[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2023, 47(4): 594–600.
- [87] 鲁小青, 刘爱民, 刘凤国, 等. DMI– LiNO_3 离子液体类似物室温电沉积铁钕薄膜[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2023.
- LU X Q, LIU A M, LIU F G, et al. Electrodeposition of NdFeB films in DMI– LiNO_3 ionic liquid analogs at room temperature[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2023.
- [88] 钟声, 宋婷, 张钰瑞, 等. 离子液体电沉积[J]. *中国科学:*

- 化学, 2023, 53(10): 2008 – 2026.
- ZHONG S, SONG T, ZHANG Y R, et al. Ionic liquid electrodeposition[J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2023, 53(10): 2008 – 2026.
- [89] HANSEN B B, SPITTLE S, CHEN B, et al. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(3): 1232 – 1285.
- [90] GUO C Y, WANG J C, CEHN B Q, et al. Electrochemical studies on La-Co alloy film in acetamide-urea-NaBr melt system [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15(5): 1190 – 1193.
- [91] 王金贵, 王建朝, 郭承育, 等. 乙酰胺-尿素-NaBr 熔体中 Nd-Ni 合金的电化学制备[J]. *青海师范大学学报(自然科学版)*, 2005(4): 60 – 63.
- WANG J G, WANG J C, GUO C Y, et al. Electrochemical preparation of Nd-Ni alloys in acetamide-urea-NaBr melts[J]. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences Edition)*, 2005(4): 60 – 63.
- [92] 龚晓钟, 汤皎宁, 李均钦. 非水体系中电沉积方法制备稀土金属 La 沉积膜[J]. *材料研究学报*, 2006(2): 161 – 165.
- GONG X Z, TANG J N, LI J Q. Preparation of rare earth metal La deposition films by electrodeposition method in non-aqueous system[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2006(02): 161 – 165.
- [93] KOPCZYŃSKI K, LOTA G. Electrocatalytic properties of a cerium/nickel coating deposited using a deep eutectic solvent [J]. *Electrochemistry Communications*, 2019, 107: 106538.
- [94] 姜欣, 陈成, 黄单妮, 等. 基于低共熔溶剂稀土金属钇、钆、铽的电沉积研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2023, 52(7): 2478 – 2484.
- JIANG X, CHEN C, HUANG D N, et al. Electrodeposition of rare earth metals yttrium, samarium and terbium based on low eutectic solvents [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2023, 52(7): 2478 – 2484.
- [95] LI M, CHEN B Q, XIONG T T, et al. Electrodeposition of Pr-Mg-Co ternary alloy films from the choline chloride-Urea ionic liquids and their corrosion properties[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(6): 941 – 947.
- [96] LIU A M, SHI Z N, REDDY R G. Electrochemical synthesis of Co-Nd films in urea and choline chloride deep eutectic solvents [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2020, 51(3): 1162 – 1168.
- [97] COJOCARU P, MAGAGNIN L, GOMEZ E, et al. Using deep eutectic solvents to electrodeposit CoSm films and nanowires[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(23–24): 3597 – 3600.
- [98] ZHANG Q, WANG Q, ZHANG S, et al. Electrodeposition in Ionic Liquids[J]. *Chem Phys Chem*, 2016, 17(3): 335 – 351.

Research progress on the preparation of rare earth metals and their alloys by molten salt electrolysis

XU Zihao¹, LIU Aimin¹, LIU Fengguo¹, LU Xiaoping¹, LIU Yubao², SHI Zhongning¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),
Northeastern University, Shenyang 110819, China;

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

Abstract: Rare earth metals and their alloys have become essential strategic resources in today's society, and they are mainly prepared by molten salt electrolysis. This paper introduces the research progress on the electrolytic preparation of rare earth metals and their alloys by high-temperature molten salt and room-temperature molten salt (ionic liquids) systems. Regarding the high-temperature molten salt system, it introduces the electrolytic preparation of rare-earth metals by chloride molten salt and fluoride molten salt systems, the electrolytic preparation of rare-earth alloys by different cathodes (inert cathode, active solid cathode, active liquid cathode), and the research progress of China's rare-earth molten salt electrolysis on electrolytic cell, automation and intelligent technology. Regarding the ionic liquids system, the research progress on the electrolytic preparation of rare-earth metals and their alloys by several types of ionic liquids, such as halogen metalate type, air and water stabilized type, task-specific type, and deep eutectic solvent, is introduced. In the high-temperature molten salt system has been realized in a variety of rare earth metals and their alloys of industrial production, but with the “carbon peaking and carbon neutrality goals” strategy continues to promote, rare earth electrolysis, high energy consumption, high emissions of the problem is imminent, the development of energy-saving, environmentally friendly rare earth electrolysis of the new process and equipment is the direction of the future development of rare earth electrolysis.

Ionic liquids system electrolysis products are mostly particles or thin films, the preparation of bulk metal is still difficult, continue to develop low-cost ionic liquids with low viscosity, high salt solubility, high stability and other excellent physicochemical properties, for the preparation of low-temperature electrolysis of rare earth metals and their alloys is of great significance.

Key words: rare earth; molten salt electrolysis; high temperature molten salt systems; room temperature molten salt systems; ionic liquid systems; electrolytic equipment; electrodeposition

一季度我国黄金产量 87.243 t 同比增长 1.49%

中国黄金协会最新统计数据显示,2025 年一季度,国内原料产金 87.243 t,比 2024 年一季度增加 1.284 t,同比增长 1.49%,其中,黄金矿产金完成 61.772 t,有色副产金完成 25.471 t。另外,2025 年一季度进口原料产金 53.587 t,同比增长 0.68%,若加上这部分进口原料产金,全国共生产黄金 140.830 t,同比增长 1.18%。

一季度,我国黄金消费量 290.492 t,同比下降 5.96%。其中,黄金首饰 134.531 t,同比下降 26.85%;金条及金币 138.018 t,同比增长 29.81%;工业及其他用金 17.943 t,同比下降 3.84%。

受高金价抑制,黄金首饰消费需求持续疲软,古法金、硬足金和小克重金饰更为紧俏,黄金与其他材质结合的产品也颇受年轻消费者喜爱。地缘政治复杂多变与经济不确定性使得黄金避险保值的功能进一步凸显,民间金条和金币投资需求快速大幅度增长。工业用金随着高金价影响,呈现出小幅下滑趋势。

一季度,我国黄金市场成交量、成交额呈现大幅增长趋势。上海黄金交易所全部黄金品种累计成交量双边 1.60 万 t(单边 0.80 万 t),同比增长 4.57%;成交额双边 10.70 万亿元(单边 5.35 万亿元),同比增长 42.85%。上海期货交易所全部黄金品种累计成交量双边 5.54 万 t(单边 2.77 万 t),同比增长 91.17%;成交额双边 30.52 万亿元(单边 15.26 万亿元),同比增长 143.69%。2025 年一季度,国内黄金 ETF 持仓增长 23.47 t,较 2024 年一季度增仓 5.49 t 同比增长 327.73%。截至 3 月底,国内黄金 ETF 持有量为 138.21 t。

2 月 7 日,国家金融监管总局印发《关于开展保险资金投资黄金业务试点的通知》,明确保险公司可以中长期资产配置为目的,开展投资黄金业务试点。3 月 25 日,工商银行北京市分行联合中国人寿保险股份有限公司在国家金融监管总局关于开展保险资金投资黄金业务试点的新政框架下,完成全国首笔保险资金黄金投资询价交易,这是险资入市的首批黄金交易。保险资金投资渠道的进一步拓宽,并在一定程度上为黄金市场的发展注入新的活力。

2025 年 3 月底,伦敦现货黄金定盘价为 3 115.10 美元/盎司,比年初 2 644.60 美元/盎司上涨 17.79%,一季度均价 2 859.62 美元/盎司,比 2024 年同期 2 069.80 美元/盎司上涨 38.16%。上海黄金交易所 Au9999 黄金 3 月底收盘价 730.80 元/克,比年初开盘价 614.00 元/克上涨 19.02%,一季度加权平均价格为 670.67 元/克,比 2024 年一季度 487.11 元/克上涨 37.68%。

一季度,我国增持黄金 12.75 t,截至 3 月底,我国黄金储备为 2 292.33 t。

(资料来源:中国有色金属报)