

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.03.015

# 熔盐电解制备 Mg-Ce 中间合金电化学过程研究

宋智涛<sup>1,2</sup>, 赵佳<sup>1,2</sup>, 路贵民<sup>1,2</sup>

- 华东理工大学 盐湖资源综合利用国家工程研究中心, 上海 200237;
- 华东理工大学 钾锂战略资源国际联合实验室, 上海 200237)

**摘要:**通过循环伏安法(CV)、方波伏安法(SWV)和开路计时电位法(OCP)研究了温度为 973 K 时 KCl-NaCl-CeCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub> 四元熔盐体系中 Mg(II) 和 Ce(III) 在钨电极上的电化学行为以及合金化过程。根据电化学分析的结果,以钨丝为工作电极,石墨棒为辅助电极,于 -2.1 V(vs. Ag/AgCl) 恒电位电解 12 h 制取 Mg-Ce 合金。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对电解所得合金的组成以及元素分布进行表征,结果表明合金的基底相为 Mg<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub>, 第二相为 Mg<sub>3</sub>Ce。

**关键词:**镁铈合金; 电化学共沉积; KCl-NaCl 熔盐; 金属间化合物

中图分类号: TG146.22

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)03-0108-07

## Study on the Electrochemical Process of Mg-Ce Intermediate Alloys Prepared by Molten Salt Electrolysis

SONG Zhitao<sup>1,2</sup>, ZHAO Jia<sup>1,2</sup>, LU Guimin<sup>1,2</sup>

- National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China
- Joint International Laboratory for Potassium and Lithium Strategic Resources, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The electrochemical behaviors of Mg(II) and Ce(III) as well as the alloying process of Mg(II) and Ce(III) on tungsten electrodes in the molten salt system of KCl-NaCl-CeCl<sub>3</sub>-MgCl<sub>2</sub> at 973 K have been investigated by cyclic voltammetry (CV), square-wave voltammetry (SWV), and open-circuit chrono-potentiostatic (OCP) methods. Based on the results of electrochemical analysis, the Mg-Ce alloys were prepared by electrolysis at a constant potential of -2.1 V (vs. Ag/AgCl) for 12 h using a tungsten wire as the working electrode and a graphite rod as the auxiliary electrode. The composition and elemental distribution of the electrolytically obtained alloys were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrometry (EDS), which showed that the basal phase of the alloys was Mg<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub> and the second phase was Mg<sub>3</sub>Ce.

**Key words:** Mg-Ce alloy; electrodeposition; KCl-NaCl melt; intermetallic compound

镁合金不仅是最轻的金属结构材料,还表现出高比强度和比刚度、良好的导热导电性、优异的阻尼和电磁屏蔽性能。此外,镁合金易于回收,因此被誉为“21 世纪绿色工程材料”<sup>[1-2]</sup>。优异的物理性能使得镁合金在汽车、航天航空、3C 和生物医疗等领域得到相关应用<sup>[3-5]</sup>。然而,镁合金存在耐腐蚀性差、

为“21 世纪绿色工程材料”<sup>[1-2]</sup>。优异的物理性能使得镁合金在汽车、航天航空、3C 和生物医疗等领域得到相关应用<sup>[3-5]</sup>。然而,镁合金存在耐腐蚀性差、

收稿日期: 2023-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U21A20323)

作者简介: 宋智涛(1999-),男,硕士研究生;通信作者: 路贵民(1965-),男,博士,教授

高温下的蠕变性能差和强度低等问题,这限制了其大规模应用。而向镁合金中添加稀土元素是克服这些缺陷的有效方法。许多研究表明,稀土元素对镁合金进行晶粒细化、固溶强化和沉淀强化等作用可以改善其缺陷<sup>[6-8]</sup>。

通常来说,镁稀土合金是通过熔炼法生产的。熔炼法是在真空感应炉中将高纯度镁和稀土金属按一定的比例进行熔炼以制得所需的合金。虽然这种方法操作简单,但在熔炼过程中,稀土金属会发生氧化燃烧。此外,镁金属和稀土金属之间的密度差较大,在熔铸的过程中容易产生偏析,严重影响产品性能<sup>[9]</sup>。除了熔炼法,另一种制备镁稀土合金的方法是熔盐电解法<sup>[10-11]</sup>。在熔盐电解的生产过程中,合金处于熔盐的保护下形成,所以不容易被氧化,并且这种方法不需要单独制备高纯稀土金属,得到的合金成分均匀,生产流程相对较短。采用熔盐电解法生产镁稀土合金可以通过共沉积法或阴极合金化法。共沉积法中,惰性金属作为工作电极,通过调控金属离子的活度或利用去极化作用,使两种金属离子的析出电位一致而实现金属离子共沉积。而阴极合金化法则将活性金属作为阴极,通过活性电极对稀土离子的去极化作用,稀土离子在阴极上欠电位沉积,从而形成合金。

我国是全球稀土储量和生产量最大的国家,然而,稀土资源的利用存在不平衡的问题。近年来,随着稀土永磁材料在电子信息、新能源汽车和风力发电等领域的需求不断增加,使得钕(Nd)和镨(Pr)的消费量约占稀土消费总量的40%左右<sup>[12-13]</sup>。然而,稀土矿中伴生的镧(La)和铈(Ce)元素丰度更高,却需求相对较少,导致这些产品大量积压<sup>[13-14]</sup>。根据文献报道,向镁合金中添加镧、铈等稀土元素可以使合金的晶粒细化,提高合金的强度和抗蠕变性能<sup>[15-16]</sup>。因此,利用廉价的镧铈产品作为原料生产高性能的镁合金不仅可以降低镁稀土合金的生产成本,还能促进稀土资源的合理利用。

目前,关于熔盐电解制备镁稀土合金的报道主要集中在LiCl-KCl体系中<sup>[17-19]</sup>。然而,由于LiCl的高昂价格,它并不适合于镁稀土合金的生产。而镁电解生产用到的KCl-NaCl体系中,Mg(II)和Ce(III)离子的共还原机理尚未得到探讨。因此,本研究在KCl-NaCl体系中研究钨电极上Mg-Ce合金的形成机理。然后,通过恒电位法进行电解制备Mg-Ce合金,并对合金进行X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)表征。

## 1 试验

### 1.1 试验材料、试剂及仪器

KCl、NaCl均来自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,无水MgCl<sub>2</sub>购自上海柯灵试剂有限公司,无水CeCl<sub>3</sub>购自国药集团化学试剂有限公司,所有的化学试剂均为分析纯。钨丝( $\Phi=1$  mm, 99.9%),银丝(99.99%),光谱纯石墨棒( $\Phi=6$  mm),高纯Ar(99.999%)。

所有电化学测试包括循环伏安法(CV)、方波伏安法(SWV)、开路计时电位法(OCP)均由美国普林斯顿的PARSTAT 4000电化学工作站以及VersaStudio软件测试分析。通过日本理学电机的max2550VB/PC型X射线衍射仪(XRD)分析电解产物的物相结构。使用日本日立公司的S-3400N型扫描电子显微镜(SEM-EDS)分析合金表面形貌及微区元素组成。

### 1.2 试验方法

为了除去电解质中残留的水分,所有的氯化盐均在马弗炉内723 K干燥12 h以及真空干燥箱内423 K干燥24 h。烘干后的氯化盐全部置于手套箱( $H_2O < 0.1 \times 10^{-6}$ ,  $O_2 < 0.1 \times 10^{-6}$ )备用。支持电解质采用共晶组分的KCl-NaCl(55.5% : 44.5%)。将称有100 g混合盐的石墨坩埚放置在高纯氩气保护的井式电阻炉中,通过控温程序升温至试验温度973 K。混合盐完全熔化后,预电解(-1.5 V vs. Ag/AgCl)2 h除去熔盐中的杂质金属离子。井式电阻炉的炉膛温度由程序控制( $\pm 1$  K),并通过热电偶实时监测熔体温度。电化学测试在三电极体系中进行:工作电极为钨丝,辅助电极为石墨棒,参比电极使用自制的Ag/AgCl电极。根据工作电极的直径和浸入熔体的深度确定工作电极的有效面积。试验前,钨丝经过不同目数的SiC砂纸打磨抛光,并在无水乙醇中进行超声清洗。每次测量之间,通过施加超过60 s的正电流清洗工作电极,并且暂停120 s以稳定系统。采用恒电位法电解制备合金,在电解完成后,取出电解产物,使用砂纸对其表面进行打磨,然后在无水乙醇中进行超声清洗。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安分析

由于循环伏安曲线中蕴含着许多有用的信息。因此,循环伏安法被视为最常用的电化学测试方法<sup>[20]</sup>。图1(a)为KCl-NaCl熔盐体系在973 K下加入2.0% CeCl<sub>3</sub>和0.5% MgCl<sub>2</sub>(质量分数,下同)

前后的循环伏安曲线,扫速为 0.1 V/s。其中,绿色曲线为 KCl-NaCl 空白熔盐,只观察到一对氧化还原峰 A/A',由于这个温度下 Na 的理论氧化还原电位正于 K,所以 A/A'可以认为是 Na(I)/Na 的氧化还原峰<sup>[21]</sup>。蓝色曲线是加入 2.0% CeCl<sub>3</sub>后的循环伏安曲线,在峰电位约为-1.91 V 出现还原峰 B 可以判断是 Ce(III)在钨丝上的沉积,反向扫描出现的氧化峰 B'对应沉积在电极表面的金属 Ce 发生氧化。红色曲线为继续加入 0.5% MgCl<sub>2</sub>后扫描得到的循环伏安曲线,可以看到 CV 曲线上新出现两对氧化还原峰信号。为了更清晰地分辨出氧化还原峰信号,阴极扫描到 Ce 的还原峰附近(-2.0 V),结果如图 1(b)所示。蓝色曲

线为 KCl-NaCl-2.0%CeCl<sub>3</sub>熔盐体系的循环伏安曲线,红色曲线为 KCl-NaCl-2.0%CeCl<sub>3</sub>-0.5%MgCl<sub>2</sub>体系的结果。可以明显观察到两对新的氧化还原峰 C/C'和 D/D'。其中,电位较正的 D/D'与 Mg(II)/Mg 氧化还原峰相吻合<sup>[22]</sup>。因此,D/D'对应 Mg(II)的还原以及沉积在电极上的金属镁的氧化,阴极峰电位为-1.73 V。根据相图,Mg 和 Ce 可以形成合金,C/C'介于 Mg(II)/Mg 和 Ce(III)/Ce 的氧化还原信号之间,因此,可以认为 C/C'与 Ce(III)和 Mg(II)的共还原形成 Mg-Ce 金属间化合物有关,如等式(1)所示。

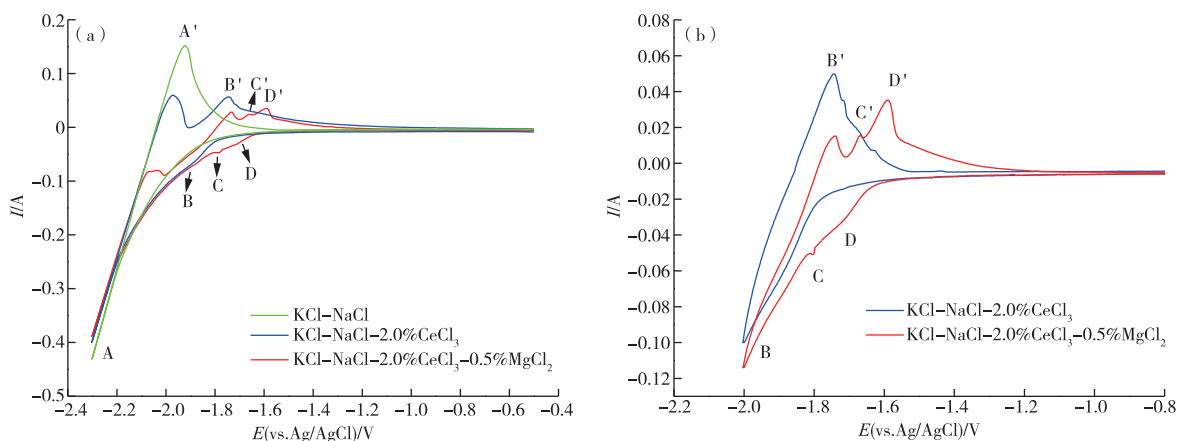
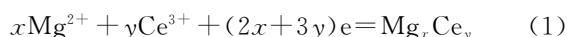


图 1 973 K 下加入 2.0%CeCl<sub>3</sub>以及 0.5%MgCl<sub>2</sub>的循环伏安曲线

扫描范围:(a)-0.5~-2.3 V;(b)-0.5~-2.0 V,扫描速度:0.1 V/s

Fig. 1 CV curves of the KCl-NaCl melts before and after the adding of 2.0% CeCl<sub>3</sub> and 0.5% MgCl<sub>2</sub> on a tungsten electrode at 973 K. Scan range:(a)-0.5~-2.3 V; (b)-0.5~-2.0 V. Scan rate:0.1 V/s

## 2.2 方波伏安分析

方波伏安法通过施加小幅的阶跃电位,可以在几毫秒内完成双电层的充电过程。在这个时间间隔内,充电电流  $I_c$  下降到可以忽略的程度,减小了充电电流对总电流的影响,因此方波伏安法比循环伏安法更灵敏的电化学检测手段,方波伏安法常用于电化学行为的研究以及反应转移电子数的计算<sup>[23]</sup>。本文采用方波伏安法进一步研究 Mg(II)和 Ce(III)的共还原过程。图 2 中绿色曲线是在 973 K 下 KCl-NaCl-2.0%CeCl<sub>3</sub>熔盐体系的 SWV 结果,可以观察到还原峰 A 和 B,结合循环伏安分析的结果,分别对应 Na(I)和 Ce(III)的还原。蓝色曲线为 KCl-NaCl-0.5%MgCl<sub>2</sub>熔盐体系的 SWV 曲线,可以分辨出 Mg(II)的还原峰 D。红色曲线为 KCl-NaCl-2.0%CeCl<sub>3</sub>-0.5%MgCl<sub>2</sub>的 SWV 曲线,

出现了四个还原峰 A、B、C 和 D,其中 B、C 和 D 峰电位分别为-1.83、-1.73 和 -1.65 V。B 峰和 D 峰是 Ce(III)和 Mg(II)的还原峰,还原峰 C 的出现是由于 Mg(II)和 Ce(III)共还原形成了合金或金属间化合物。ZHANG 等<sup>[24]</sup>在 LiCl-KCl-2.2%CeCl<sub>3</sub>-1.0%MgCl<sub>2</sub>体系中钨电极上的进行方波伏安法测试,也得到类似的结果。

## 2.3 开路计时电位分析

开路计时电位法经常被用来研究金属间化合物的形成和溶解。其原理是通过恒电位电解在工作电极形成沉积物,然后断开电路记录电极电位随时间变化的曲线,其平台代表物质两相共存<sup>[25]</sup>。

图 3 中 a、b 和 c 三条曲线分别记录了钨电极在 KCl-NaCl-2.0%CeCl<sub>3</sub>、KCl-NaCl-2.0%CeCl<sub>3</sub>-0.5%MgCl<sub>2</sub>和 KCl-NaCl 三个熔盐体系中-2.30 V 下沉积 20 s

的开路计时电位曲线。通过比较这些曲线,可以判断不同平台的归属。 $-2.03\text{ V}$ 和 $-1.79\text{ V}$ 分别对应 $\text{Na(I)}/\text{Na}$ 和 $\text{Ce(III)}/\text{Ce}$ 的两相平衡。而加入 $0.5\%\text{ MgCl}_2$ 后, OCP曲线出现两个新的电位平台,在 $-1.63\text{ V}$ 观察到的电位平台4对应 $\text{Mg(II)}/\text{Mg}$ 的两相共存,而 $-1.68\text{ V}$ 平台3则与 $\text{Mg-Ce}$ 金属间化合物有关。

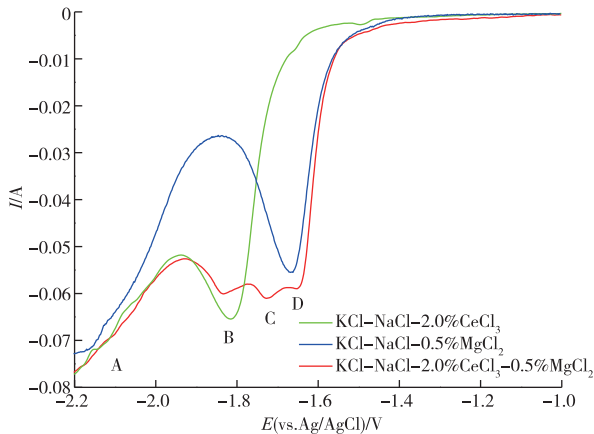
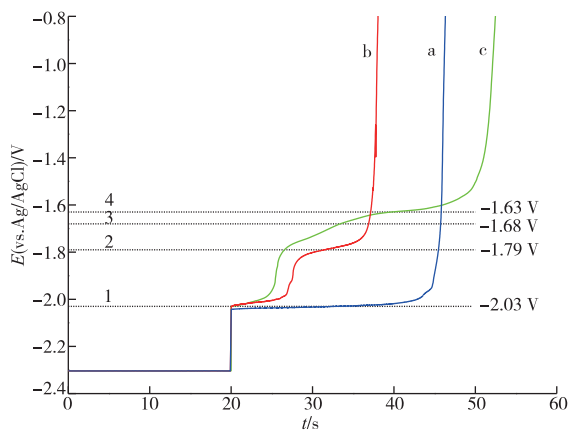


图2 973 K的KCl-NaCl熔盐中添加 $2.0\%\text{ CeCl}_3$ 和 $0.5\%\text{ MgCl}_2$ 前后在钨电极上的方波伏安曲线:脉冲高度 $25\text{ mV}$ ,电势阶跃 $2\text{ mV}$ ,频率 $5\text{ Hz}$

Fig. 2 SWV of the KCl-NaCl melt before and after the adding of  $2.0\%\text{ CeCl}_3$  and  $0.5\%\text{ MgCl}_2$  on a tungsten electrode at  $973\text{ K}$ . Pulse height:  $25\text{ mV}$ , potential step:  $2\text{ mV}$ , frequency:  $5\text{ Hz}$



(a) KCl-NaCl 熔盐; (b) KCl-NaCl 熔盐中添加  $2.0\%\text{ CeCl}_3$ ;  
(c) KCl-NaCl 熔盐中添加  $2.0\%\text{ CeCl}_3$  和  $0.5\%\text{ MgCl}_2$

图3 973 K下在 $-2.3\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)恒电位电解 $20\text{ s}$ 后,钨电极上的开路计时电位曲线

Fig. 3 Open-circuit potential transient curves for a W electrode after applying a deposition potential of  $-2.3\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) for  $20\text{ s}$  at  $973\text{ K}$

## 2.4 Mg-Ce合金的电解制备与表征

基于电化学试验的结果,在 $973\text{ K}$ 下的 $\text{KCl-NaCl-}5.5\%\text{ MgCl}_2\text{-}2.0\%\text{ CeCl}_3$ 熔盐体系中,钨电极上施加 $-2.1\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)恒定电位电解制备 $\text{Mg-Ce}$ 合金。图4展示了电解过程中阴极电流随时间的变化曲线。初始阶段,电流迅速增加,这是由于电极表面被沉积物覆盖,有效电极面积增加。在电解过程中,电流出现一次较大的波动,可能是由 $\text{Mg-Ce}$ 合金在表面张力的作用下液面收缩成球状合金所引起的。随着电解的继续,电流开始减小,表明电解质中的 $\text{Mg(II)}$ 和 $\text{Ce(III)}$ 离子已被大量消耗。经过 $12\text{ h}$ 的电解后,电流已接近起始电流的大小,电解停止并取出合金。插图中展示了经过镶嵌抛光处理后的 $\text{Mg-Ce}$ 合金。

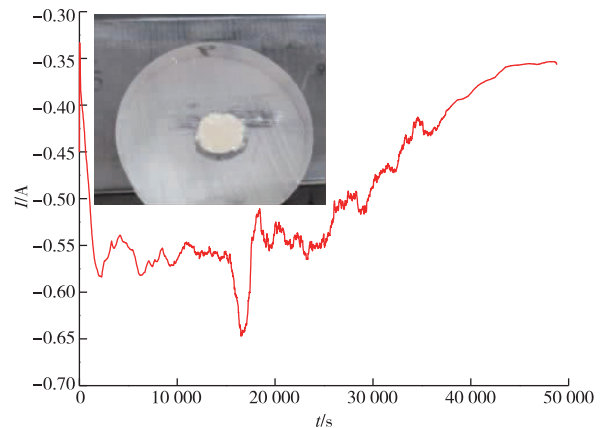


图4 KCl-NaCl- $5.5\%\text{ MgCl}_2\text{-}2.0\%\text{ CeCl}_3$ 熔盐中恒电位电解制备 $\text{Mg-Ce}$ 合金过程中阴极电流随时间变化曲线;工作电极:钨电极( $S=0.322\text{ cm}^2$ ),温度 $973\text{ K}$ ,电解电位 $-2.1\text{ V}$ ,电解时间 $12\text{ h}$   
插图:恒电位电解产物

Fig. 4 Typical evolution of cathodic currents during potentiostatic electrolysis ( $-2.1\text{ V}$ ) for  $12\text{ h}$  on a W electrode ( $S=0.322\text{ cm}^2$ ) in KCl-NaCl eutectic salts with addition of  $5.5\%\text{ MgCl}_2$  and  $2.0\%\text{ CeCl}_3$  at  $973\text{ K}$ .

Inset photo: Mg-Ce alloy sample obtained by potentiostatic electrolysis

通过XRD、SEM和EDS测试对合金样品进行表征。图5是合金样品的XRD衍射图谱,与 $\text{Mg}_3\text{Ce}$ (PDF # 26-0426)和 $\text{Mg}_{17}\text{Ce}_2$ (PDF # 65-3647)卡片的比对相吻合。表明电解得到的 $\text{Mg-Ce}$ 合金主要由 $\text{Mg}_{17}\text{Ce}_2$ 和 $\text{Mg}_3\text{Ce}$ 相组成。

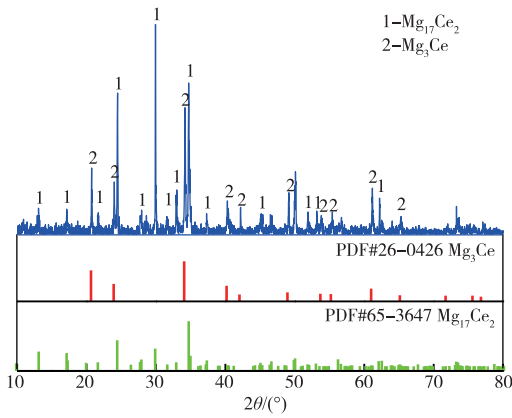


图 5 恒电位电解得到 Mg-Ce 合金的 XRD 谱  
 Fig. 5 XRD patterns of Mg-Ce alloys obtained by potentiostatic electrolysis

图 6 展示了 Mg-Ce 合金样品的 SEM 微观结构

分析图和 EDS 元素分析图。图 6(a)是放大 200 倍的 Mg-Ce 合金,可以看到合金由亮色和暗色两个区域组成,其中暗色区域为基底。为了更详细地了解合金的微观组成,调整 SEM 的放大倍数到 1 000,并使用 EDS 进行微区的元素分析。图 6(c)和图 6(d)分别是该区域 Mg 和 Ce 元素的面扫图,其中颜色的深浅表示该区域元素含量的高低。可以观察到暗色基底含有较高的 Mg 含量,而亮色区域含有更高的 Ce 含量。为了进一步分析不同区域的组成,两个区域也进行了 EDS 点扫分析,图 6(e)是暗色区域的分析结果,Mg 和 Ce 的摩尔比为 90.72 : 9.28,接近于 17 : 2。图 6(f)是亮色区域的分析结果,Mg 和 Ce 的摩尔比为 80.11 : 19.89,接近于 3 : 1。结合 XRD 的结果可以推断,电解得到的 Mg-Ce 合金中暗色基底主要是金属间化合物  $Mg_{17}Ce_2$ ,而亮色区域对应着金属间化合物  $Mg_3Ce$ 。

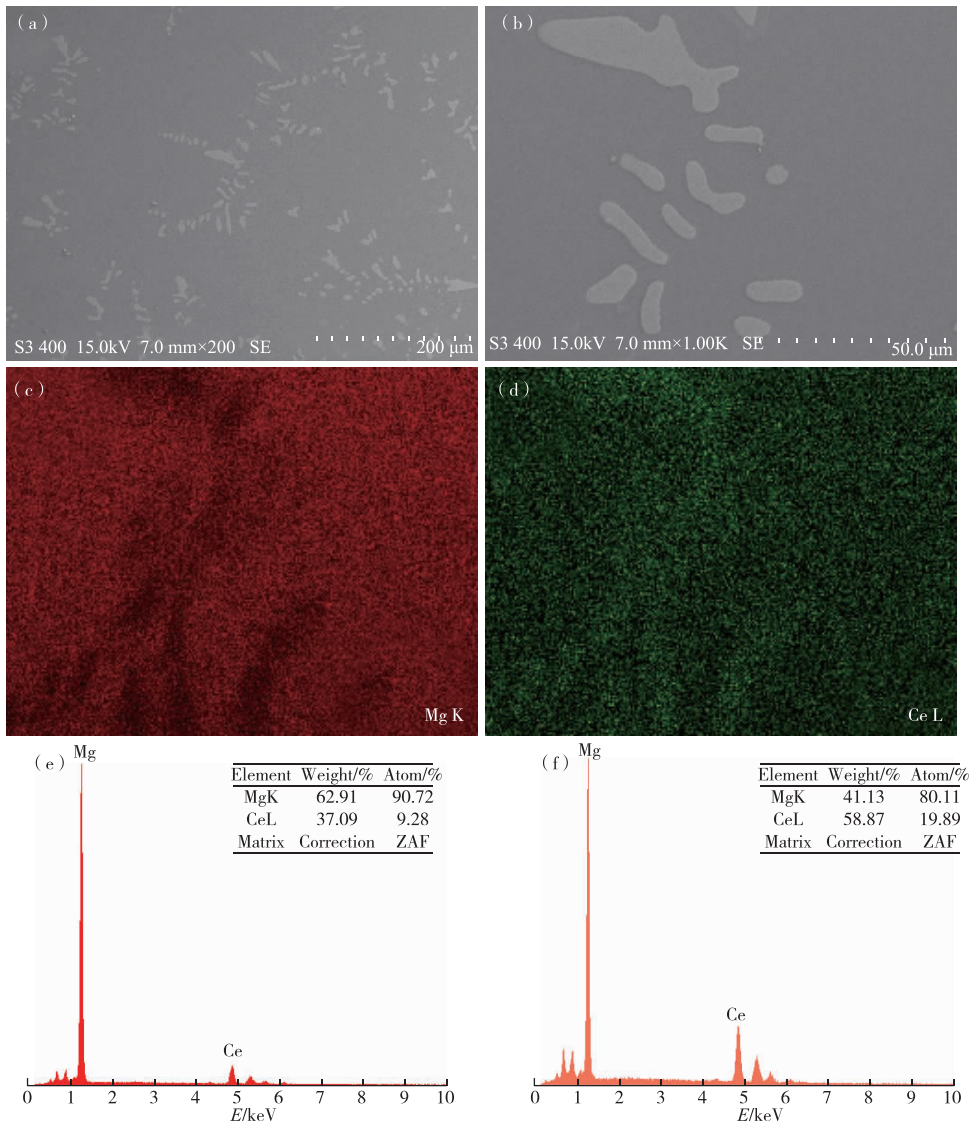


图 6 样品的 SEM 微观结构图和 EDS 微观元素能谱分析图  
 Fig. 6 SEM images and EDS mappings analysis of sample

### 3 结论

1)通过一系列电化学测试手段研究了 973 K 下 KCl-NaCl 熔盐体系中 Mg(II)和 Ce(III)在钨电极上共沉积过程的电化学行为。并采用恒电位电解得到 Mg-Ce 合金。

2)在 973 K 的 KCl-NaCl-0.5%MgCl<sub>2</sub>-2.0%CeCl<sub>3</sub> 熔盐体系中,通过循环伏安法、方波伏安法和开路计时电位法,观察到了 Mg-Ce 合金峰信号,证明了在 KCl-NaCl 熔盐中电解 Mg-Ce 合金是可行的。

3)在 973 K 的 KCl-NaCl-5.5%MgCl<sub>2</sub>-2.0%CeCl<sub>3</sub> 熔盐体系中,以钨丝为工作电极,在-2.1 V(vs. Ag/AgCl)恒电位电解 12 h,得到 Mg-Ce 合金。XRD、SEM 和 EDS 对样品的表征分析表明:合金由 Mg<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub> 和 Mg<sub>3</sub>Ce 两相组成,其中 Mg<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub> 为基底。

#### 参考文献

- [1] WANG H, LIN H J, CAI W T, et al. Tuning kinetics and thermodynamics of hydrogen storage in light metal element based systems; a review of recent progress[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 280-300.
- [2] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1): 1-41.
- [3] XING F, LI S, YIN D D, et al. Recent progress in Mg-based alloys as a novel bioabsorbable biomaterials for orthopedic applications[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(6): 1428-1456.
- [4] MASOOD C U, TEKUMALLA S, GUPTA M, et al. Designing highly ductile magnesium alloys: current status and future challenges[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2022, 47(2): 194-281.
- [5] TAN J, RAMAKRISHNA S. Applications of magnesium and its alloys: a review[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(15): 6861. DOI:10.3390/app11156861.
- [6] WANG J, YUAN Y, CHEN T, et al. Multi-solute solid solution behavior and its effect on the properties of magnesium alloys [J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(7): 1786-1820.
- [7] AYDIN D S, BAYINDIR Z, HOSEINI M, et al. The high temperature oxidation and ignition behavior of Mg-Nd alloys part I: the oxidation of dilute alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 569: 35-44.
- [8] 张景怀, 唐定骧, 张洪杰, 等. 稀土元素在镁合金中的作用及其应用[J]. *稀有金属*, 2008, 32(5): 659-667. ZHANG J H, TANG D X, ZHANG H J, et al. Effect and application of rare earth element in magnesium alloys[J]. *Chinese Journal of Rare Metal*, 2008, 32(5): 659-667.
- [9] 胡文鑫, 杨正华, 陈国华, 等. 稀土元素对镁合金组织结构与性能影响的研究进展[J]. *稀土*, 2014, 35(5): 89-95. HU W X, YANG Z H, CHEN G H, et al. Research progress in influence of rare earth on microstructure and mechanical properties of magnesium alloy [J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(5): 89-95.
- [10] ZHU Z L, WU X B, HUA Z S, et al. Electrochemical behavior of Dy(III) and formation of Dy-Zn alloy by co-reduction with Zn(II) in eutectic NaCl-KCl melts[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(12): 122509. DOI:10.1149/1945-7111/abb27e.
- [11] WU X B, WANG Y P, HUA Z S, et al. Electrochemical behavior and separation of dysprosium from molten NaCl-KCl eutectic by co-reduction with aluminum[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 301: 122068. DOI:10.1016/j.seppur.2022.122068.
- [12] CUI J, KRAMER M, ZHOU L, et al. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets[J]. *Acta Materialia*, 2018, 158: 118-137.
- [13] 于兵, 刘玉宝, 张全军, 等. 熔盐电解法制备镨钕合金的研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(4): 90-95. YU B, LIU Y B, ZHANG Q J, et al. Preparation of Pr-Nd-Ce alloys by molten salt electrolysis [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2021(4): 90-95.
- [14] LANGKAU S, ERDMANN M. Environmental impacts of the future supply of rare earths for magnet applications[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2021, 25(4): 1034-1050.
- [15] WU A R, XIA C Q. Study of the microstructure and mechanical properties of Mg-rare earth alloys [J]. *Materials & Design*, 2007, 28(6): 1963-1967.
- [16] TEKUMALLA S, SEETHARAMAN S, ALMAJID A, et al. Mechanical properties of magnesium-rare earth alloy systems; a review[J]. *Metals*, 2014, 5(1): 1-39.
- [17] ZHANG M L, YANG Y S, HAN W, et al. Separation of SmCl<sub>3</sub> from SmCl<sub>3</sub>-DyCl<sub>3</sub> system by electrolysis in KCl-LiCl-MgCl<sub>2</sub> molten salts [J]. *Energy Procedia*, 2013, 39: 375-381.
- [18] JIANG T, WANG N, PENG S M, et al. Electrochemical formation of Mg-Lu alloy and alloy layer in molten LiCl-KCl[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 658: 198-209.
- [19] 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.

- [20] 刘兆庭,路贵民,于建国. NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub> 熔盐体系中 Mg<sup>2+</sup> 在 Mo 电极上的阴极过程[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(12):27-32.  
LIU Z T, LU G M, YU J G. Cathodic process of Mg<sup>2+</sup> on Mo electrode in NaCl-KCl-CaCl<sub>2</sub> melt[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2018(12):27-32.
- [21] 房孟钊,廖春发,王旭,等. NaCl-KCl-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 体系熔盐电解制备钨粉的电化学特性研究[J]. 有色金属工程,2019,9(11):39-44.  
FANG M Z, LIAO C F, WANG X, et al. Electrochemical characteristics of tungsten powder prepared by molten salt electrolysis of NaCl-KCl-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> system [J]. Nonferrous Metals Engineering,2019,9(11):39-44.
- [22] HUA Z S, LIU H, WANG J, et al. Electrochemical behavior of neodymium and formation of Mg-Nd alloys in molten chlorides[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2017,5(9):8089-8096.
- [23] MIRCESKI V, SKRZYPEK S, STOJANOV L. Square-wave voltammetry [J]. ChemTexts, 2018, 4 (4): 17. DOI:10.1007/s40828-018-0073-0.
- [24] ZHANG M, HAN W, ZHANG M L, et al. Electrochemical formation process and phase control of Mg-Li-Ce alloys in molten chlorides [J]. Journal of Rare Earths,2013,31(6):609-615.
- [25] TANG H, YAN Y D, ZHANG M L, et al. Fabrication of Mg-Pr and Mg-Li-Pr alloys by electrochemical co-reduction from their molten chlorides [J]. Electrochimica Acta,2013,107:209-215.

(上接第 89 页)

- [13] 王俊伟,周云峰,方斌,等. 降低水平电流减少铝液动态波动铝电解节能技术研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2020(4):26-29.  
WANG J W, ZHOU Y F, FANG B, et al. Study on energy saving of aluminum reduction by reducing horizontal current and decreasing dynamic fluctuation of molten aluminum[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2020(4):26-29.
- [14] 周媛,余龙进,曾振双. 500 kA 铝电解槽阴极破损分析及对策[J]. 绿色矿冶,2023,39(4):50-54.  
ZHOU Y, YU L J, ZENG Z S. Analysis and countermeasures for cathode damage in 500 kA aluminum electrolytic cells[J]. Sustainable Mining and Metallurgy,2023,39(4):50-54.
- [15] 姜艳丽,郑奇,喻亮,等. 异型阴极结构铝电解槽热应力场仿真[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(5):37-42.  
JIANG Y L, ZHENG Q, YU L, et al. Numerical simulation of thermal-stress field in aluminum reduction cells with innovation cathode[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2015(5):37-42.