

## ЭЛЕКТРОЛИЗ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕРИЕВЫХ РЗМ

Никитин Д.И., Шуклин Д.С., Булдакова А.А., Половов И.Б. \*, Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

\*E-mail: [i.b.polovov@urfu.ru](mailto:i.b.polovov@urfu.ru)

## ELECTROLYSIS OF FLUORIDE-CHLORIDE MELTS AS A METHOD OF CERIUM GROUP REE PRODUCTION

Nikitin D.I., Shuklin D.S., Buldakova A.A., Polovov I.B. \*, Rebrin O.I.

Ural Federal University, Eekaterinburg, Russia

Electrode processes in  $\text{LiCl} - \text{REEF}_3$  ( $\text{REE} = \text{La, Ce, Nd}$ ) melts were studied using different electrochemical techniques. It was shown that electrochemical properties of lithium and rare earths are close to each other thus resulting in cooperative reduction under relatively high current density. The chosen conditions were applied for electrolytic production of lanthanum, cerium and neodymium metals.

В мировой практике основным промышленным способом получения редких земель цериевой группы является электролиз оксидно-фторидных расплавов. Основной эксплуатационной проблемой в данных системах является интенсивное выделение анодных газов (прежде всего кислорода), вызывающих анодный эффект и разрушение анода. Другим недостатком данного типа электролитов является их сильная агрессивность по отношению к конструкционным материалам электролизной ванны и недостаточная для производства высокоэнергетичных магнитов чистота получаемого металла.

Более привлекательными с позиции чистоты получаемых металлов, способа организации процесса и физико-химических свойств расплава являются смешанные хлоридно-фторидные электролиты. При этом возможно получение металлических РЗМ в жидкой фазе, что облегчает извлечение металла из электролизной ванны. Однако, в научной литературе сведения об электрохимических свойствах и поведении РЗМ в подобных системах отсутствуют.

На основании данных по изучению кинетики электродных процессов, сведений о плавкости солевых систем и температур плавления металлов нами предложено выбрать в качестве рабочей температуры  $850 - 1050$  °С, а электролиз вести из расплава  $\text{LiCl} - \text{LnF}_3$ . Для разработки адекватной модели получения РЗМ электролизом в подобных средах требуется детальная информация о механизме и кинетике электродных процессов в электролитах  $\text{LiCl} - \text{LnF}_3$ . В настоящей работе для изучения кинетики электродных процессов с участием РЗМ в хлоридно-фторидных расплавах использовали нестационарные методы исследования: циклическую и квадратно-волновую вольтамперометрию, хронопотенциометрию.

Показано, что электрохимические свойства РЗМ и лития достаточно близки, вследствие чего восстановление ионов этих металлов происходит при близких

потенциалах. Поэтому выбор ширины электрохимического окна для проведения экспериментов был ограничен потенциалами, при которых в электродных процессах начинают принимать участие ионы лития (около -2 В относительно вольфрамового квазиэлектрода сравнения в отрицательной области потенциалов) и металлический вольфрам (1.2-1.4 В в положительной области потенциалов). Установлено, что для одних и тех же скоростей развертки потенциала (до 500 мВ/с) токовые максимумы в более концентрированных электролитах превышают таковые для более разбавленных систем, что хорошо согласуется с теоретическими положениями. При этом форма вольтамперных кривых не меняется, причем каких-либо свидетельств наличия в расплаве промежуточных продуктов восстановления не обнаружено. Принимая во внимание значения потенциалов, соответствующих осаждению и растворению металлических РЗМ, логично связать катодный процесс с разрядом ионов Ln(III) до металла, а последующую анодную реакцию – с окислением образовавшегося металла.

Основываясь на результатах электрохимических исследований, в ходе экспериментов катодную плотность тока варьировали в диапазоне от 3 до 7 А/см<sup>2</sup>. Анодная плотность тока во всех случаях не превышала 0.05 А/см<sup>2</sup>, что на порядок ниже критической величины. Исходная концентрация фторидов РЗМ перед электролизом составляла около 15 мас. %.

В ходе выполнения работ были синтезированы образцы электролитических лантана, церия и неодима, определены выходы по току и охарактеризован химический состав полученных металлов.