



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107794551 B

(45)授权公告日 2019.11.08

(21)申请号 201711114214.1

C25C 7/06(2006.01)

(22)申请日 2017.11.13

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107794551 A

CN 105177632 A, 2015.12.23, 说明书第  
[0004]-[0016]段.

(43)申请公布日 2018.03.13

CN 104357880 A, 2015.02.18, 全文.

(73)专利权人 江西理工大学

地址 341000 江西省赣州市章贡区红旗大  
道86号

CN 106757169 A, 2017.05.31, 全文.

A. Saïla et al., .Electrochemical  
behaviour of dysprosium(III) in LiF-CaF<sub>2</sub>  
on Mo, Ni and Cu electrodes.《Journal of  
Electroanalytical Chemistry》.2010, 第642卷  
150-156.

(72)发明人 廖春发 王旭 蔡伯清 陈淑梅

曾颜亮

刘冠昆 等.氯化物熔体中电解制备Dy-Cu中  
间合金的研究.《金属学报》.1996, 第32卷(第12  
期), 1252-1257.

(74)专利代理机构 赣州凌云专利事务所 36116

代理人 曾上

审查员 张芳

(51)Int.Cl.

C25C 3/36(2006.01)

C25C 7/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种熔盐电解共沉积制备的铜镉中间合金  
及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及熔盐电解制备铜镉中间合金的  
技术,具体是一种熔盐电解共沉积制备的铜镉中  
间合金及其制备方法。本发明的铜镉中间合金制  
备方法包括以下步骤:(1)配比原料,(2)预电解,  
(3)电解,(4)产物收集。本发明原料成本低,工艺  
流程短、设备简单,没有固、液、气废弃物的排放,  
不造成二次污染,能够有效控制合金成份,制备  
出高纯、低熔点的铜镉中间合金产品,经分析合  
金纯度可达99.5以上%。

1. 一种熔盐电解共沉积制备的铜镨中间合金,其特征是:以不含结晶水的 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 为支持电解质和不含吸附水的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 为活性物质构成电解原料;其中, $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 混合物占电解原料的质量百分含量为5~8%,其余为 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 支持电解质,且 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ : $\text{Cu}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:5, $\text{LiDyF}_4$ : $\text{LiF}$ 的摩尔比为2:7。

2. 根据权利要求1所述的一种熔盐电解共沉积制备的铜镨中间合金,其特征是:所述不含结晶水的 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 和不含吸附水的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 分别由含结晶水的 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 和含吸附水的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 在350℃温度的氩气中脱水18h获得。

3. 制备权利要求1所述的铜镨中间合金的方法,包括以下步骤:

(1) 配比原料

以不含结晶水的 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 为支持电解质和不含吸附水的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 为活性物质构成电解原料;其中, $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 混合物占电解原料的质量百分含量为5~8%,其余为 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 支持电解质,且 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ : $\text{Cu}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:5, $\text{LiDyF}_4$ : $\text{LiF}$ 的摩尔比为2:7;

(2) 预电解

为充分除去步骤(1)中 $\text{LiDyF}_4$ - $\text{LiF}$ 支持电解质中杂质,在温度900℃、槽电压0.5~0.9V、电流密度0.5~0.8A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解0.5~1h,其中阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒;

(3) 电解

将步骤(1)中的活性物质与步骤(2)的电解质充分混合,在温度940~980℃、槽电压4.5~5V、电流密度2.0~3.0A/cm<sup>2</sup>的条件下,电解2~3h,其中以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极;

(4) 产物收集

阴极沉积物经钨坩埚收集,铸锭,去皮即获得铜镨中间合金。

4. 根据权利要求3所述的制备铜镨中间合金的方法,具体实施为:将在氩气中350℃脱水18h后的摩尔比 $\text{LiDyF}_4$ : $\text{LiF}$ =2:7混合盐放入电解槽,加热到900℃熔化,以阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒,在槽电压0.8V、电流密度0.75A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解0.9h;随后将占电解质总质量7%、摩尔比为1:5、在氩气中350℃脱水18h的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Cu}_2\text{O}$ 加入电解槽,在温度970℃、槽电压4.9V、电流密度2.81A/cm<sup>2</sup>条件下电解2.8h,以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极;用钨坩埚收集液态合金,铸锭,去皮得到铜镨中间合金,经分析合金纯度可达99.79%以上。

## 一种熔盐电解共沉积制备的铜镝中间合金及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及熔盐电解制备铜镝中间合金的技术,具体是一种熔盐电解共沉积制备的铜镝中间合金及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着稀土功能材料、钢铁、有色金属合金材料等领域的高速发展,对稀土金属及合金的需求日益增加。与此同时,研究开发稀土合金也成为稀土金属研究、开发的重要领域之一。目前国内外学者研究重点主要集中在稀土-铁、铝、镁合金及镧钕基稀土合金等高新合金材料方面。然而,许多研究表明,镝铜合金有望成为既能克服多芯超导体中芯丝间的邻近藕合,又具有良好稳定性能的基体料,并可作为高性能钕铁硼磁性材料的优良新型添加剂,因此,镝铜合金在磁致伸缩材料及磁致冷材料的应用前景非常广阔。

[0003] 当前铜镝合金的制备主要采用以下两种方法:(1)对掺法,其缺点主要是合金产品偏析严重,杂质夹杂集中,烧损率高;且成本高。(2)氯化物体系自耗固态阴极法,主要缺点是电解过程中,铜阴极析出的金属镝易溶于其氯化物熔体中,造成镝金属产物损失,同时熔盐中溶解的镝金属参与电子导电,从而恶化电解质的性能,导致生产成本升高;产品成分可控性差;此外,氯化物熔盐的高挥发性和镝金属在氯化物熔盐的高溶解度,会造成电耗高、电流效率低、收率低,电解过程产生氯气,环境不友好。因此,开发经济、流程简单、环境友好的“绿色”冶金工艺迫在眉睫。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是克服上述不足,提供一种熔盐电解共沉积制备的铜镝中间合金及其制备方法,本发明的制备方法成本低、易实现连续生产,能够有效控制镝铜中间合金成份均匀分布。

[0005] 本发明的技术方案:一种熔盐电解共沉积制备的铜镝中间合金,以不含结晶水的 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 为支持电解质和不含吸附水的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 为活性物质构成电解原料;其中, $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 混合物占电解原料的质量百分含量为5~8%,其余为 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 支持电解质,且 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ : $\text{Cu}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:5, $\text{LiDyF}_4$ : $\text{LiF}$ 的摩尔比为2:7。

[0006] 一种熔盐电解共沉积制备铜镝中间合金的方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 配比原料

[0008] 以不含结晶水的 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 为支持电解质和不含吸附水的 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 为活性物质构成电解原料;其中, $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 混合物占电解原料的质量百分含量为5~8%,其余为 $\text{LiDyF}_4$ 、 $\text{LiF}$ 支持电解质,且 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ : $\text{Cu}_2\text{O}$ 的摩尔比为1:5, $\text{LiDyF}_4$ : $\text{LiF}$ 的摩尔比为2:7;

[0009] (2) 预电解

[0010] 为充分除去步骤(1)中 $\text{LiDyF}_4$ - $\text{LiF}$ 支持电解质中杂质,在温度 $900^\circ\text{C}$ 、槽电压 $0.5\sim 0.9\text{V}$ 、电流密度 $0.5\sim 0.8\text{A}/\text{cm}^2$ 的条件下,预电解 $0.5\sim 1\text{h}$ ,其中阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒;

[0011] (3) 电解

[0012] 将步骤(1)中的活性物质与步骤(2)的电解质充分混合,在温度940~980℃、槽电压4.5~5V、电流密度2.0~3.0A/cm<sup>2</sup>的条件下,电解2~3h,其中以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极;

[0013] (4) 产物收集

[0014] 阴极沉积物经钨坩埚收集,铸锭,去皮即获得铜镨中间合金。

[0015] 所述不含结晶水的LiDyF<sub>4</sub>、LiF和不含吸附水的Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O分别由含结晶水的LiDyF<sub>4</sub>、LiF和含吸附水的Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O在350℃温度的氩气中脱水18h获得。

[0016] 主要外部控制条件及依据:

[0017] 1、电解温度要使既定配比的电解体系充分熔化并达到适当的活度,合适范围为940~980℃。

[0018] 2、槽电压要高于活性物质的分解电压并低于熔盐支持体系的分解电压,合适范围为4.5~5.0V。

[0019] 本发明原料成本低,工艺流程短、设备简单,没有固、液、气废弃物的排放,不造成二次污染,能够有效控制合金成份,制备出高纯、低熔点的铜镨中间合金产品,经分析合金纯度可达99.5以上%。

### 具体实施方式

[0020] 实施例1:将氩气中350℃脱水18h后的摩尔比LiDyF<sub>4</sub>:LiF=2:7混合盐放入电解槽,加热到900℃熔化,以阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒,在槽电压0.5V,电流密度0.5A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解0.5h;随后将Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sub>2</sub>O的摩尔比为1:5(氩气中350℃脱水18h,总量占电解质总质量5%)加入电解槽,在温度940℃、槽电压4.5V、电流密度2.02A/cm<sup>2</sup>、电解时间2h,以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极。用钨坩埚收集液态合金,铸锭,去皮得到铜镨中间合金,经分析合金纯度可达99.51%。

[0021] 实施例2:将氩气中350℃脱水18h后的摩尔比LiDyF<sub>4</sub>:LiF=2:7混合盐放入电解槽,加热到900℃熔化,以阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒,在槽电压0.9V,电流密度0.8A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解1h;随后将Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sub>2</sub>O的摩尔比为1:5(氩气中350℃脱水18h,总量占电解质总质量8%)加入电解槽,在温度980℃、槽电压5.0V、电流密度3.01A/cm<sup>2</sup>、电解时间3h,以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极。用钨坩埚收集液态合金,铸锭,去皮得到铜镨中间合金,经分析合金纯度可达99.87%。

[0022] 实施例3:将氩气中350℃脱水18h后的摩尔比LiDyF<sub>4</sub>:LiF=2:7混合盐放入电解槽,加热到900℃熔化,以阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒,在槽电压0.7V,电流密度0.72A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解0.75h;随后将Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sub>2</sub>O的摩尔比为1:5(氩气中350℃脱水18h,总量占电解质总质量6.5%)加入电解槽,在温度960℃、槽电压4.75V、电流密度2.53A/cm<sup>2</sup>、电解时间2.5h,以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极。用钨坩埚收集液态合金,铸锭,去皮得到铜镨中间合金,经分析合金纯度可达99.71%。

[0023] 实施例4:将氩气中350℃脱水18h后的摩尔比LiDyF<sub>4</sub>:LiF=2:7混合盐放入电解槽,加热到900℃熔化,以阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒,在槽电压0.6V,电流密度0.66A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解0.65h;随后将Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sub>2</sub>O的摩尔比为1:5(氩气中350℃脱水

18h,总量占电解质总质量6%)加入电解槽,在温度950℃、槽电压4.6V、电流密度2.21A/cm<sup>2</sup>、电解时间2.3h,以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极。用钨坩埚收集液态合金,铸锭,去皮得到铜镝中间合金,经分析合金纯度可达99.65%以上。

[0024] 实施例5:将氩气中350℃脱水18h后的摩尔比LiDyF<sub>4</sub>:LiF=2:7混合盐放入电解槽,加热到900℃熔化,以阴极为钨制金属坩埚,阳极为石墨棒,在槽电压0.8V、电流密度0.75A/cm<sup>2</sup>的条件下,预电解0.9h;随后将Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sub>2</sub>O的摩尔比为1:5(氩气中350℃脱水18h,总量占电解质总质量7%)加入电解槽,在温度970℃、槽电压4.9V、电流密度2.81A/cm<sup>2</sup>、电解时间2.8h,以氮化硼为电解槽结构材质,钨质坩埚为底阴极,石墨棒为顶阳极。用钨坩埚收集液态合金,铸锭,去皮得到铜镝中间合金,经分析合金纯度可达99.79%以上。