

文章编号:1674-9669(2024)01-0123-07 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2024.01.015

引文格式:付赞辉,阙靓华,廖春发,等.  $\text{NdF}_3$  在  $\text{LiF}$  熔盐中的溶解及离子结构[J]. 有色金属科学与工程, 2024, 15(1): 123-129.

## **$\text{NdF}_3$ 在 $\text{LiF}$ 熔盐中的溶解及离子结构**

付赞辉<sup>1,2</sup>, 阙靓华<sup>1,2</sup>, 廖春发<sup>\*1,2</sup>, 王旭<sup>1,2</sup>, 周迅<sup>1,2</sup>

(1. 江西理工大学材料冶金化学学部,江西 赣州 341000; 2. 国家稀土功能材料创新中心,江西 赣州 341000)

**摘要:**  $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系中离子的构成形式对解析电解钕工艺的电解过程至关重要, 本文采用冰点降低法分析  $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系的离子结构。通过 Temkin 和 Flood 模型及热力学计算分析熔盐体系内可能存在的离子团簇, 结果表明,  $\text{NdF}_3$  在  $\text{LiF}$  中的溶解模型符合 Temkin I 、Temkin II 、Temkin VI 、Temkin VII 和 Flood II 、Flood VI 、Flood VII , 在  $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系中主要形成含有 1~2 个  $\text{Nd}^{3+}$  的分子团簇,  $\text{NdF}_3$  在  $\text{LiF}$  内溶解主要形成游离的  $\text{Nd}^{3+}$  、 $\text{F}^-$  、 $\text{Li}^+$  以及  $\text{Li}^+ \cdot [\text{NdF}_4]^-$  、 $\text{Li}^+ \cdot [\text{Nd}_2\text{F}_7]^-$  、 $2\text{Li}^+ \cdot [\text{Nd}_2\text{F}_8]^{2-}$  分子团簇。

**关键词:** 稀土熔盐; 离子结构; 冰点降低法; 热力学计算

中图分类号:TF123.1<sup>1+3</sup> 文献标志码:A

## **Dissolution and ion structure of $\text{NdF}_3$ in $\text{LiF}$ molten salt**

FU Zanhui<sup>1,2</sup>, QUE Lianghua<sup>1,2</sup>, LIAO Chunfa<sup>\*1,2</sup>, WANG Xu<sup>1,2</sup>, ZHOU Xun<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;  
2. National Rare Earth Functional Material Innovation Center, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

**Abstract:** The constitution form of ions in the  $\text{LiF-NdF}_3$  molten salt system is very important for the analytical electrolytic reduction of neodymium electrode process. In this paper, the ion structure of  $\text{LiF-NdF}_3$  molten salt system was analyzed by cryoscopic method. The possible ion clusters in the molten salt system were analyzed by Temkin and Flood models and thermodynamic calculation. The results show that the dissolution model of  $\text{NdF}_3$  in  $\text{LiF}$  is consistent with TemkinI, TemkinII, TemkinVI, TemkinVII, and Flood II, Flood VI, Flood VII. In  $\text{LiF-NdF}_3$  molten salt system with  $\text{LiF}$  as the solvent, 1~2  $\text{Nd}^{3+}$  ion clusters are formed in F-Nd ion clusters, and  $\text{NdF}_3$  is dissolved in  $\text{LiF}$  to form dissociative  $\text{Nd}^{3+}$  ,  $\text{F}^-$  ,  $\text{Li}^+$  and  $\text{Li}^+ \cdot [\text{NdF}_4]^-$  ,  $\text{Li}^+ \cdot [\text{Nd}_2\text{F}_7]^-$  , as well as  $2\text{Li}^+ \cdot [\text{Nd}_2\text{F}_8]^{2-}$  molecular clusters.

**Keywords:** rare earth molten salt; ion structure; cryoscopic method; thermodynamic calculation

$\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系是当今熔盐电解生产钕的主要电解质体系, 关于该体系的物理化学性质研究已有诸多报道<sup>[1-11]</sup>, 但对于该体系的熔盐离子结构研究较少, 胡宏伟等<sup>[12-14]</sup>通过冰点降低法研究了  $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系最有可能存在的离子团为  $\text{Nd}_2\text{F}_7^{[12]}$  、 $\text{NdF}_4^{[13]}$  、 $\text{NdF}_6^{3-}[14]$  、 $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系符合理想

Temkin 行为。ZHU 等<sup>[15]</sup>采用冰点降低法研究了  $\text{LaF}_3\text{-LiF}$  熔盐离子结构, 通过 Temkin 和 Floods 模型分析了体系中存在  $\text{LaF}_4^-$  , HATEM 等<sup>[16]</sup>在采用热力学计算方法研究  $\text{KF-NdF}_3$  体系时也提到熔体系中存在  $\text{NdF}_4^-$  和  $\text{NdF}_6^{3-}$  。DRACOPOULOS 等<sup>[17]</sup> 和 STEFANIDAKI 等<sup>[18]</sup>采用拉曼光谱研究了低钕区和

收稿日期:2023-01-06;修回日期:2023-04-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52174335);国家自然科学基金资助项目(52074134)

通信作者:廖春发(1965— ),教授,博士生导师,主要从事稀土、钨、铜等金属高效分离及高值化利用方面的研究。

E-mail:liaochfa@163.com

共晶成分的K(Li)F-NdF<sub>3</sub>体系的离子结构,提出体系中存在NdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>。LIAO等<sup>[19]</sup>采用冰点降低法使用Temkin和Flood模型分析了LiF-DyF<sub>3</sub>熔盐体系中存在DyF<sub>4</sub><sup>-</sup>。

现代熔盐理论认为,熔盐是离子体系,结合LiF-NdF<sub>3</sub>二元相图显示该二元系没固溶体产生,因此以LiF为溶剂,加入少量NdF<sub>3</sub>时,该熔盐体系符合理想Temkin模型。Flood模型是在Temkin模型的基础上,考虑不同阴阳离子之间可能存在不同的价态,离子占据的结点位置数目也会不同。因此,采用冰点降低法,使用Temkin和Flood模型分析LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系中可能存在的离子团簇是合理的。

熔盐离子结构的研究有助于理解熔盐体系物理化学性质变化规律,有利于深入了解熔盐电解的电极过程<sup>[20]</sup>。针对LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系可能存在的离子团簇,上述研究除了不够深入、不够全面外,也存在诸多争议。文献[12-14,17-18]采用高温实验、热力学计算和拉曼光谱等手段分析LiF-NdF<sub>3</sub>体系离子结构,得到的结论出现差异可能是由于高温实验困难,氟盐的高腐蚀性等问题造成的。因此,针对这一体系存在的离子结构,有必要进行更全面的分析,本文采用冰点降低法研究NdF<sub>3</sub>在LiF体系内的溶解方式,建立了LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐中所有可能存在的氟钕酸盐配合物的结构,通过热力学分析进一步确定LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐介质的离子结构对活性物质的溶解机理。本文工作有助于改进LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系中离子络合行为方面的研究,拓宽对LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐组成的分析,为今后对LiF-NdF<sub>3</sub>体系的物理化学性质研究提供更多理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

实验所用试剂:LiF(光谱纯,≥99.99%)、NdF<sub>3</sub>(光谱纯,≥99.99%)由上海麦克林生化科技有限公司生产。

实验仪器:差示扫描量热仪,型号STA449 F5,德国耐驰仪器制造有限公司;铂金坩埚。

### 1.2 实验方法

LiF、NdF<sub>3</sub>使用前先在150℃条件下烘干24 h,以脱去原材料中可能存在的水分,按实验设定的比例分别称取一定量的LiF、NdF<sub>3</sub>于玛瑙研钵中,在充满氮气的手套箱中充分研磨30 min,使两者混合均匀。而后取10~20 mg上述混合物于铂金坩埚中进行热分析实验,热分析实验在氮气气氛下进行,氮气流速

为20 mL/min,测量温度范围为600~1 000℃,升温至1 000℃时保温10 min后开始降温,升温和降温速率均为10℃/min。通过降温曲线得到各组分的初晶温度。

### 1.3 冰点降低法

冰点降低法是一种通过溶质添加量与初晶温度降低值的关系推测高温液态熔盐结构的方法,文献[21-22]研究表明,少量的溶质加入溶剂会导致初晶温度降低值(ΔT)与溶质引入体系的新质点数N<sub>i</sub>之间满足式(1):

$$\Delta T = \frac{N_i \Delta N_x RT_f^2}{\Delta H_f} \quad (1)$$

式(1)中:ΔT为初晶温度降低值;ΔN<sub>x</sub>为添加溶质的摩尔分数;R为气体常数(8.314 J/(mol·K));T<sub>f</sub>为溶剂的熔点温度;ΔH<sub>f</sub>为溶剂的熔化焓。

对于二元理想混合熔盐体系,溶剂活度α<sub>f</sub>和混合体系液相线温度T之间满足关系式(2)<sup>[23]</sup>:

$$\ln \alpha_f = -\frac{\Delta H_f}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (2)$$

基于Temkin模型对高温液态熔盐的假设,AX-BY二元理想混合熔盐体系中,阴阳离子数目分别为n<sub>A</sub>、n<sub>X</sub>、n<sub>B</sub>以及n<sub>Y</sub>,则溶剂AX的活度可定义为:

$$\alpha_{AX} = x_A \cdot x_X \cdot \gamma_{AX} \quad (3)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (4)$$

$$x_X = \frac{n_X}{n_X + n_Y} \quad (5)$$

式(3)~式(5)中:x<sub>A</sub>、x<sub>X</sub>分别为阳离子A与阴离子X的摩尔分数,由于Temkin模型是基于理想混合溶液假设得到,所以活度系数γ<sub>AX</sub>=1。

Flood模型基于不同阴阳离子之间存在不同的价态,离子占据的结点位置数目也不同,基于以上假设可以认为AX-BY二元理想混合熔盐体系中,阴阳离子数分别为n<sub>A<sup>+</sup></sub>、n<sub>X<sup>-</sup></sub>、n<sub>B<sup>+</sup></sub>以及n<sub>Y<sup>-</sup></sub>。溶剂AX中阳离子A<sup>+</sup>与阴离子X<sup>-</sup>的摩尔分数可表示为:

$$x_{A^{+}} = \frac{vn_{A^{+}}}{vn_{A^{+}} + zn_{B^{+}}} \quad (6)$$

$$x_{X^{-}} = \frac{vn_{X^{-}}}{vn_{X^{-}} + zn_{Y^{-}}} \quad (7)$$

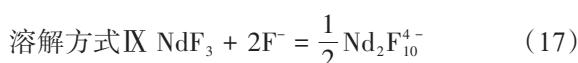
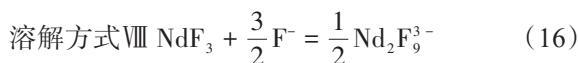
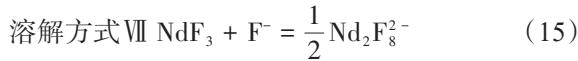
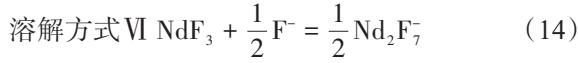
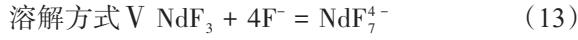
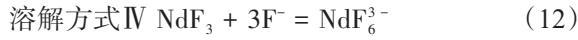
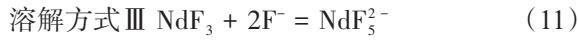
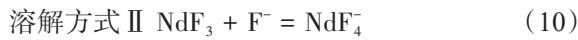
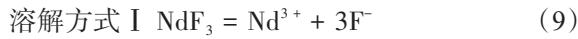
A<sup>+</sup>X<sup>-</sup>的活度可表示为:

$$\alpha_{A^{+}X^{-}} = x_{A^{+}} \cdot x_{X^{-}} \cdot \gamma_{A^{+}X^{-}} \quad (8)$$

其中:γ<sub>A<sup>+</sup>X<sup>-</sup></sub>=1。

LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系阴离子团簇存在形式根据文献<sup>[13-14,18,24]</sup>的研究可以推测在LiF-NdF<sub>3</sub>体系内,NdF<sub>3</sub>的溶解方式可能是直接解离成Nd<sup>3+</sup>和F<sup>-</sup>(溶解方式

I), 游离的  $\text{F}^-$  可能与单个  $\text{NdF}_3$  分子形成  $[\text{NdF}_4]^-$ 、 $[\text{NdF}_5]^{2-}$ 、 $[\text{NdF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{NdF}_7]^{4-}$ 。所有阴离子团簇会与  $\text{Li}^+$  发生配位形成中性化合物, 其溶解方式(I—IX)如式(9)—式(17)所示:



为确认  $\text{NdF}_3$  的溶解方式, 向溶剂  $\text{LiF}$  内添加摩尔分数分别为 0.014、0.031、0.052、0.095、0.193、0.279 的溶质  $\text{NdF}_3$  并进行差示扫描量热分析(DSC), 测定其初晶温度, 并判断溶解方式 I—IX 的合理性。假设向  $N_0$  摩尔的  $\text{LiF}$  里面添加  $N_1$  摩尔的  $\text{NdF}_3$ , 根据 Temkin 和 Flood 模型获得各个溶解方式下  $\text{LiF}$  的活度表达式, 见表 1。

## 2 结果与讨论

$\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系的溶解模型探讨。用差示扫描量热分析测试不同  $\text{NdF}_3$  浓度样品的初晶温度如图 1(a) 所示, 以初晶温度降低值( $\Delta T$ )为纵坐标,  $\text{NdF}_3$  浓度为横坐标作图并进行线性拟合如图 1(b) 所示, 拟合直线斜率为 359.18。通过式(1)可以计算得到新生成溶质离子团簇中含有  $\text{Nd}^{3+}$  的数目  $N_1 = 0.931$ , 介于 0.5~1.0 之间, 文献[12]中通过冰点降低法得到在以  $\text{LiF}$  为溶剂的  $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐中, 一个质点的  $\text{NdF}_3$  引入会生成 0.5 个质点的新络合离子团, 其得到的通式为  $[\text{Nd}_2\text{F}_x]^{(x-6)-}$ 。也有文献[13]通过相同的实验方法, 得到一个质点的  $\text{NdF}_3$  引入会生成 1 个质点的新络合离子团。根据实验数据计算得到的结果, 推断  $\text{LiF-NdF}_3$  熔盐体系中 1 个  $\text{NdF}_3$  引入新生成的离子团簇中同时存在 1~2 个  $\text{Nd}^{3+}$ , 新生成的团簇络合结构的表达式可以写成  $[\text{NdF}_x]^{(x-3)-}$  和  $[\text{Nd}_2\text{F}_x]^{(x-6)-}$ 。

将  $\text{LiF}$  和  $\text{NdF}_3$  摩尔分数及对应  $\text{LiF-NdF}_3$  体系的初晶温度代入表 1, 获得 Temkin 以及 Flood 模型下, 不同溶解方式描述的  $\text{LiF}$  活度与初晶温度的倒数间的关系, 结果如图 2(a)、图 2(b) 所示。

表 1  $\text{NdF}_3$  在  $\text{LiF}$  内不同溶解方式  $\text{LiF}$  活度的表达式

Table 1 Expression of  $\text{LiF}$  activity of  $\text{NdF}_3$  in different dissolution modes in  $\text{LiF}$  molten salt

溶解方式	活度表达式	
	Temkin 模型	Flood 模型
I	$N_0/(N_0+N_1)$	$N_0/(N_0+3N_1)$
II	$(N_0-N_1)/N_0$	$(N_0-N_1)/N_0$
III	$(N_0-2N_1)/(N_0-N_1)$	$(N_0-2N_1)/N_0$
IV	$(N_0-3N_1)/(N_0-2N_1)$	$(N_0-3N_1)/N_0$
V	$(N_0-4N_1)/(N_0-3N_1)$	$(N_0-4N_1)/N_0$
VI	$(N_0-1/2N_1)/N_0$	$(N_0-1/2N_1)/N_0$
VII	$(N_0-N_1)/(N_0-1/2N_1)$	$(N_0-N_1)/N_0$
VIII	$(N_0-3/2N_1)/(N_0-N_1)$	$(N_0-3/2N_1)/N_0$
IX	$(N_0-2N_1)/(N_0-3/2N_1)$	$(N_0-2N_1)/N_0$

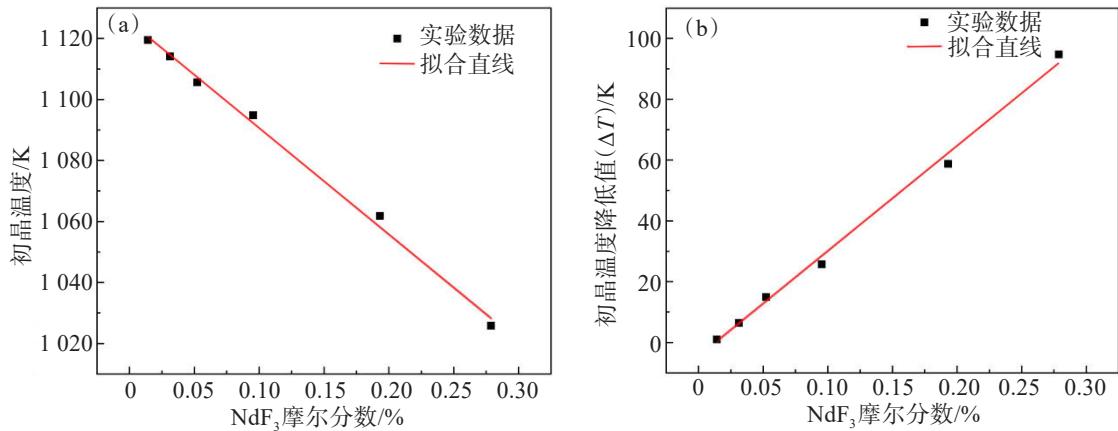


图1 差热分析不同NdF<sub>3</sub>浓度与(a)初晶温度和(b)初晶温度降低值 $\Delta T$ 的线性拟合

Fig.1 Linear fitting of different NdF<sub>3</sub> concentrations with (a) initial crystal temperature and (b) initial crystal temperature decrease  $\Delta T$  in differential thermal analysis

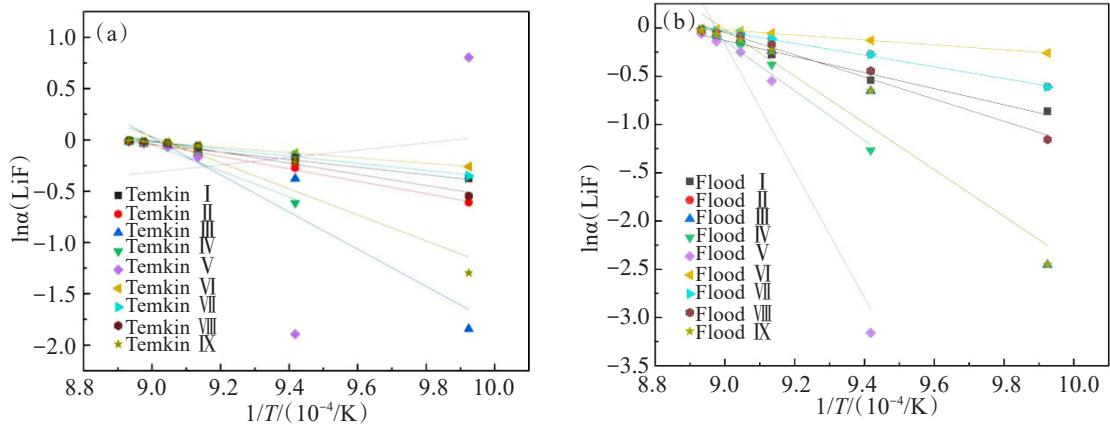


图2 不同NdF<sub>3</sub>溶解方式下LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系的lnα(LiF)与1/T间的关系:(a) Temkin模型;(b) Flood模型

Fig.2 Relationship between lnα(LiF) and 1/T in LiF-NdF<sub>3</sub> molten salt system under different NdF<sub>3</sub> dissolution models:  
(a) Temkin model; (b) Flood model

图2(a)和图2(b)不同溶解方式计算获得的数据进行线性拟合,拟合参数列于表2,从表中可以看出Temkin I、Temkin II、Temkin VI、Temkin VII和Flood II、Flood VI、Flood VII的斜率偏差率小、线性回归性好,说明上述模型满足理想混合模型。由此判断NdF<sub>3</sub>在LiF内溶解可能形成游离的F<sup>-</sup>以及[NdF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[Nd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup>和[Nd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>等阴离子团簇。同时注意到Temkin V的斜率偏差异常,Flood V斜率偏差在9个溶解模型中最大,因此推测NdF<sub>3</sub>与4个F<sup>-</sup>络合生成NdF<sub>7</sub><sup>4-</sup>不符合Temkin模型。

根据表2所拟合的线性参数以及式(2),可求出Temkin和Flood模型不同溶解方式对应LiF熔点,计算值见表3。将计算值与LiF真实熔点(1121 K)进行比较,Temkin II、Temkin VI、Temkin VII、Flood II、Flood VI、Flood VII的LiF熔点计算值与真实值接近,熔点偏差值由小到大的排列顺序为Temkin VI =

Flood VI < Temkin VII < Flood II = Flood VII = Temkin II,由此推断NdF<sub>3</sub>在LiF内溶解优先形成[NdF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[Nd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup>以及[Nd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>。

通过冰点降低法对LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系中可能存在的离子结构进行了分析,结果表明在LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系中可能存在[NdF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[Nd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup>以及[Nd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>离子团,文献[14]中所述的NdF<sub>6</sub><sup>3-</sup>离子团并未发现,推断该体系可能存在一种之前未见报道的[Nd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2-</sup>离子团,这可能与实验条件不同有关,因此采用冰点降低法研究LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐中可能存在的离子团簇,只能做初步分析,更精确的定性、定量分析还需结合高温拉曼光谱分析、高温射线衍射分析、高温质谱分析等手段,并通过分子动力学模拟和量子化学计算进行综合分析。

表 2 LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐不同溶解模型和溶解方式对应的线性拟合参数Table 2 Linear fitting parameters corresponding to different dissolution models and methods of LiF-NdF<sub>3</sub> molten salt

溶解模型	线性拟合参数			
	斜率	斜率偏差/%	截距	R <sup>2</sup>
Temkin I	-3 688.7	3.49	3.275 88	0.995 15
Temkin II	-6 060.0	3.05	5.415 13	0.996 28
Temkin III	-18 134.3	14.88	16.343 89	0.898 26
Temkin IV	-12 711.9	12.69	11.394 74	0.953 89
Temkin V	3 581.7	-324.37	-3.538 51	-0.220 90
Temkin VI	-2 569.2	1.42	2.291 40	0.999 20
Temkin VII	-3 490.8	4.54	3.117 22	0.991 82
Temkin VIII	-5 419.0	9.48	4.867 62	0.965 30
Temkin IX	-12 715.3	17.21	11.476 27	0.894 13
Flood I	-8 324.8	6.34	7.362 89	0.984 18
Flood II	-6 060.0	3.05	5.415 13	0.996 28
Flood III	-24 194.3	11.86	21.759 02	0.947 63
Flood IV	-25 786.8	9.27	23.074 03	0.974 89
Flood V	-65 752.5	15.85	59.010 75	0.929 91
Flood VI	-22 569.2	5.52	2.291 40	0.999 20
Flood VII	-6 060.0	3.05	5.415 13	0.996 28
Flood VIII	-11 479.0	6.02	10.282 75	0.985 69
Flood IX	-24 194.3	11.86	21.759 02	0.946 73

### 3 结 论

通过 LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系的冰点降低实验,结合热力学计算推断离子之间存在络合结构,得到以下结论:

1) 通过冰点降低法研究 LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系离子结构,实验结果表明 LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐体系中引入

一个 NdF<sub>3</sub>会生成包含 1~2 个 Nd<sup>3+</sup>的离子团簇,团簇络合结构可能存在 [NdF<sub>x</sub>]<sup>(x-3)-</sup> 和 [Nd<sub>2</sub>F<sub>x</sub>]<sup>(x-6)-</sup> 2 种形式。

2) 通过热力学计算, NdF<sub>3</sub>在 LiF 中的溶解符合 Temkin( I 、 II 、 VI 、 VII ) 模型和 Flood( I 、 II 、 VI 、 VII 、 IX ) 模型,因此推断 NdF<sub>3</sub>在 LiF 熔盐内溶解可能形成游离的 Nd<sup>3+</sup>、Li<sup>+</sup>、F<sup>-</sup> 以及 Li<sup>+</sup>·[NdF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>·[Nd<sub>2</sub>F<sub>7</sub>]<sup>-</sup>、2Li<sup>+</sup>·[Nd<sub>2</sub>F<sub>8</sub>]<sup>2-</sup> 分子团簇。

表3 LiF-NdF<sub>3</sub>熔盐不同溶解模型和溶解方式下LiF熔点拟合值和偏差  
Table 3 Fitting values and deviations of LiF melting points of LiF-NdF<sub>3</sub> molten salt  
in different dissolution models and methods

溶解模型	熔点计算值 /K	与实际熔点的偏差率 /%
Temkin I	1 126.02	0.45
Temkin II	1 119.09	-0.17
Temkin III	1 109.55	-1.02
Temkin IV	1 115.59	-0.48
Temkin V	1 012.21	-9.71
Temkin VI	1 121.24	0.02
Temkin VII	1 119.84	-0.10
Temkin VIII	1 113.28	-0.69
Temkin IX	1 107.96	-1.16
Flood I	1 130.64	0.86
Flood II	1 119.09	-0.17
Flood III	1 111.92	-0.81
Flood IV	1 117.57	-0.31
Flood V	1 114.25	-0.60
Flood VI	1 121.24	0.02
Flood VII	1 119.09	-0.17
Flood VIII	1 116.34	-0.42
Flood IX	1 111.92	-0.81

## 参考文献:

[1] 张亚楠,李静,柴登鹏,等. PrF<sub>3</sub>-NdF<sub>3</sub>-LiF-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系熔盐电导率性能研究[J]. 稀土,2020,41(1):92-96.

[2] 古京九,范晨铭,田林,等. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系电导率的影响[J]. 有色金属工程,2021,11(4):47-54.

[3] 章珏,郑鑫,梁金,等. NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系熔盐电导率影响因素的研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2014,42(4):17-21.

[4] 刘奎仁,陈建设,魏绪钧,等.NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系表面张力的研究[J].稀土,2000,21(6):37-39.

[5] 杨中兵,刘奎仁,刘民.NdF<sub>3</sub>-LiF-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系表面张力数学模型的研究[J]. 黄金学报,2001(1):40-42.

[6] 陈凌云. LiF-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>熔盐体系物理化学性质的研究[D]. 上海:华东理工大学,2015.

[7] BULAVIN L A, PLEVACHUK Y O, SKLYARCHUK V M, et al. Physical properties of the NaF-LiF-LaF<sub>3</sub> and NaF-LiF-NdF<sub>3</sub> eutectic melts[J]. Dopovidi Natsional'noi Akademii Nauk Ukrainsi, 2012(11): 73-80.

[8] MICHAL K, DHIYA K, FRANTIŠEK, et al. Electrical conductivity of the molten systems of (LiF - CaF<sub>2</sub>)<sub>cut</sub> - NdF<sub>3</sub> and (LiF-NaF)<sub>cut</sub>-NdF<sub>3</sub>[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 365: 120012.

[9] 康佳,闫奇操,于兵,等. LaCl<sub>3</sub>-KCl熔盐体系物化性质研究[J]. 有色金属科学与工程,2022,13(3): 145-151.

[10] 熊志伟,刘爱民,刘玉宝,等. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在LiF-NaF熔盐体系中的溶解行为[J]. 材料与冶金学报,2022,21(3): 167-171,183.

[11] 郝婷婷,王旭,翟玉春,等. AlF<sub>3</sub>-(Li,Na)F-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)熔盐体系物理化学性质研究[J]. 有色金属科学与工程,

2022,13(2): 10-15,97.

[12] 胡宏伟, 王兆文, 罗旭东, 等. 氟化物熔盐中含钕及钕—氧络合离子存在形式的研究[J]. 稀土, 2008, 29(5): 58-60.

[13] HU X W, WANG Z W, GAO B L, et al. Identification of structural entities in  $\text{NdF}_3$ - $\text{LiF}$  melts with cryoscopic method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2387-2391.

[14] HU X W, WANG Z W, GAO B L, et al. Density and ionic structure of  $\text{NdF}_3$ - $\text{LiF}$  melts[J]. Journal of Rare Earths, 2010, 28(4): 587-590.

[15] ZHU X P, SUN S C, LIU C, et al. Study on structural ions of  $\text{LaF}_3$ - $\text{LiF}$  molten salts by cryoscopic method[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 479(1): 012080.

[16] HATEM G, GAUNE-ESCARD M. Calorimetric investigation of  $\{x\text{KF} + (1-x)\text{NdF}_3\}$  (1) [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1993, 25(2): 219-228.

[17] DRACOPOULOS V, GILBERT B, N PAPATHEODOROU G. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride-potassium fluoride binary melts  $\text{LnF}_3$ - $\text{KF}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb}$ )[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998, 94(17): 2601-2604.

[18] STEFANIDAKI E, PHOTIADIS G M, KONTOYANNIS C G, et al. Oxide solubility and Raman spectra of  $\text{NdF}_3$ - $\text{LiF}$ - $\text{KF}$ - $\text{MgF}_2$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  melts[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002(11): 2302-2307.

[19] LIAO, C F, CHEN, S M, WANG X, et al. Identification of ions present in  $\text{LiF}$ - $\text{DyF}_3$  melts and the mechanism of  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  dissolution therein[J]. Journal of Rare Earths, 2019, 37(2): 211-217.

[20] TAN M, LI T, SHANG B, et al. Quantum chemical prediction of the spectroscopic properties and ionic composition of the molten  $\text{NaF}$ - $\text{AlF}_3$  salts [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 317: 113937.

[21] FAN C M, LIU S Z, GU J J, et al. Electrochemical investigation of the anode processes in  $\text{LiF}$ - $\text{NdF}_3$  melt with low oxygen content[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(3): 398-403.

[22] 马楠. 冰晶石-氧化铝熔盐体系微结构的高温原位拉曼光谱研究[D]. 上海: 上海大学, 2018.

[23] 谢刚. 熔融盐理论与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 46-49.

[24] KWON S, RYU H Y, CHO S H, et al. Effect of the electrolyte composition on the electrochemical behavior of Nd fluoride complex in a  $\text{LiF}$ - $\text{NdF}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  molten salt[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 879: 114751.

(责任编辑:赵中波)