

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 548 498 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92118082.4**

(51) Int. Cl.⁵: **C25C 3/34**

(22) Anmeldetag: **22.10.92**

(30) Priorität: **20.12.91 DE 4142160**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.93 Patentblatt 93/26

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR

(71) Anmelder: **HERAEUS ELEKTROCHEMIE GMBH**
Heraeusstrasse 12 - 14
W-6450 Hanau am Main(DE)
Anmelder: **MOLTECH Invent S.A.**
68-70 Blvd. de la Petrusse
L-2320 Luxembourg(LU)

(72) Erfinder: **Ströder, Ulrich, Dr.**
Schluchtblick 7
W-8752 Johannesberg(DE)
Erfinder: **Duruz, Jean-Jacques**
4, rue de Hesse
CH-1204 Geneva(CH)
Erfinder: **Jorda, Jean-Louis**
18, rue Racine
F-69250 Neuville/Saone(FR)

(74) Vertreter: **Grimm, Ekkehard**
Heraeus Holding GmbH Zentralbereich
Patente und Lizenzen Heraeusstrasse 12-14
W-6450 Hanau/Main (DE)

(54) **Verfahren zur Elektrolyse von Neodymverbindungen enthaltenden Schmelzen.**

(57) Bei der Herstellung von Neodym und Neodym-Eisen-Vorlegierungen für Dauermagnet-Werkstoffe durch Elektrolyse von Neodymoxid enthaltenden Fluorid-Schmelzen werden Verunreinigungen vermieden, wenn anstelle sich verbrauchender Anoden aus Kohlenstoff Magnetit-Anoden verwendet werden. Die Elektrolyse erfolgt vorzugsweise unter Schutzgas.

EP 0 548 498 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrolyse einer Neodymoxid, Neodymfluorid, Alkalimetallfluorid und gegebenenfalls Erdalkalimetallfluorid enthaltenden Schmelze mit einer oder mehreren in die Schmelze eintauchenden Anoden.

Sowohl metallisches Neodym als auch Neodym-Eisen-Vorlegierungen, die als Materialien für die Herstellung von Dauermagnet-Werkstoffen, wie zum Beispiel Neodym-Eisen-Bor-Legierungen (DE-A1 37 29 361), immer mehr an Bedeutung gewinnen, können durch elektrolytische Reduktion von Neodymverbindungen enthaltenden Salzschnmelzen hergestellt werden, wobei die Gewinnung der Neodym-Eisen-Legierungen unter Anwendung von Eisen-Kathoden erfolgen kann.

E. Morrice et al schlagen in "Direct electrolysis of rare earth oxides to metals and alloys in fluoride melts", Report of investigations 7146, United States Department of the Interior, Bureau of mines, 1968, vor, Neodym und Neodym-Eisen-Legierungen aus 50 Mol-% Lithiumfluorid, 50 Mol-% Neodymfluorid und darin gelöstes Neodymoxid enthaltenden Schmelzelektrolyten in inerter Atmosphäre unter Verwendung von Graphit-Anoden und unlöslichen Wolfram- oder Molybdän-Kathoden beziehungsweise sich verbrauchenden Eisen-Kathoden herzustellen.

In JP 2-4994 A1 (Chemical Abstracts Vol.112, 1990, 225539) wird die Elektrolyse von Schmelzen aus 65,9 Gewichts-% (20 Mol-%) Neodymfluorid und 34,1 Gewichts-% (80 Mol-%) Lithiumfluorid beziehungsweise aus 2 Gewichts-% Neodymoxid, 64,6 Gewichts-% (20 Mol-%) Neodymfluorid und 33,4 Gewichts-% (80 Mol-%) Lithiumfluorid mit Kohlenstoff-Anoden und Kohlenstoff- beziehungsweise Eisen-Kathoden beschrieben. Zur Beseitigung des sich während der Elektrolyse auf der Schmelzbad-Oberfläche sammelnden Kohlenstoffs wird die Schmelze in sauerstoffhaltiger Atmosphäre elektrolysiert.

EP 0 177 233 B1 betrifft ebenfalls die Herstellung von Neodym-Eisen-Legierungen durch Schmelzflußelektrolyse. Ein aus einer Schmelze aus 35 - 76 Gewichts-% Neodymfluorid, 20 - 60 Gewichts-% Lithiumfluorid, 0 - 40 Gewichts-% Bariumfluorid und 0 - 20 Gewichts-% Calciumfluorid bestehendes Bad wird unter Schutzgas mit mindestens einer Kohlenstoff-Anode und mindestens einer Eisen-Kathode elektrolysiert, wobei das sich an der Eisen-Kathode abscheidende Neodym unter Legierungsbildung mit dem Eisen reagiert und die bei der Badtemperatur flüssige Neodym-Eisen-Legierung von der Kathode in einen darunter befindlichen Behälter tropft. Die Elektrolyse erfolgt bei 770° - 950° C unter Anlegen eines Gleichstroms an der Anode mit einer Stromdichte von 0,05 - 0,60 A/cm² und an der Eisen-Kathode mit einer Stromdichte von 0,50 - 55 A/cm².

Mit fortschreitender Elektrolysedauer verbrauchen sich die bei diesen bekannten Verfahren eingesetzten Kohlenstoff-Anoden durch Oxidation, so daß sie ständig nachgestellt und häufig ersetzt werden müssen. Durch den Verzehr der Anoden reichern sich außerdem sowohl die Schmelzbäder als auch die sich bildenden Neodym-Eisen-Legierungen mit Kohlenstoff und den in dem Anodenmaterial daneben vorhandenen Verunreinigungen an und gelangen Oxide und Fluoride des Kohlenstoffs in die die Elektrolysezelle umgebende Atmosphäre.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren der eingangs charakterisierten Art unter Verwendung von Anoden, die sich - verglichen mit den aus Kohlenstoff bestehenden - weniger schnell verbrauchen und eine verbesserte chemische Beständigkeit gegenüber den Schmelzbädern besitzen, zu finden. Mit dem Verfahren sollen Neodym und Neodym-Eisen-Legierungen hoher Reinheit, wie sie für die Herstellung von Dauermagnet-Werkstoffen erforderlich sind, erhalten werden.

Das die Lösung der Aufgabe darstellende Verfahren ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß als Anodenmaterial Magnetit verwendet wird.

Das Anodenmaterial kann dabei als Überzug auf einem elektrisch leitenden Trägermaterial, zum Beispiel Eisen, aufgebracht sein (EP 0 443 730 A1). Ebenso gut können aber auch vollständig aus Magnetit bestehende Anoden eingesetzt werden.

Die Anoden können sowohl in kompakter Form als auch als Hohlkörper vorliegen. Letzteres erweist sich dann als günstig, wenn einer möglichen Zersetzung oder der Umwandlung des Magnetits in weniger gut leitende Eisenoxide vorgebeugt werden soll. Dazu kann - bei porösem Magnetitmaterial - ein Schutzgas durch den Hohlkörper gepreßt oder - bei dichtem, porenfreiem Magnetitmaterial - ein Unterdruck oder Überdruck innerhalb des Hohlkörpers erzeugt werden. Zur Erzeugung des Überdrucks wird ebenfalls ein Schutzgas verwendet.

Besonders bewährt hat sich das Verfahren, wenn die Elektrolyse bei einer Temperatur der Schmelze zwischen 750° C und 1100° C und unter Schutzgas erfolgt.

Als Schutzgase werden solche Gase oder Gasgemische benutzt, die eine inerte schützende Atmosphäre bilden und so unerwünschte Reaktionen der Schmelze und der Elektroden, besonders mit dem Luftsauerstoff, verhindern. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Schutzgase sind zum Beispiel Helium, Argon und Stickstoff.

Für das Verfahren geeignete Salzschnmelzen bestehen besonders aus 2-5 Gewichts-% Neodymoxid 35-92 Gewichts-% Neodymfluorid, 6-60 Gewichts-% Lithiumfluorid, 0-40 Gewichts-% Bariumfluorid und 0-20 Gewichts-% Calciumfluorid.

Bevorzugt werden Salzschnmelzen aus 2-4 Gewichts-% Neodymoxid, 78-90 Gewichts-% Neodymfluorid und 8-20 Gewichts-% Lithiumfluorid, besonders solche aus 2 Gewichts-% Neodymoxid, 80 Gewichts-% Neodymfluorid und 18 Gewichts-% Lithiumfluorid.

Das Verfahren kann in Elektrolysezellen, wie sie für die Elektrolyse von Neodymverbindungen enthaltenden Salzschnmelzen an sich bekannt sind, erfolgen, so zum Beispiel in den von E. Morrice et al und in EP 0 177 233 B1 beschriebenen Zellen.

Für das Verfahren eignen sich unlösliche Kathoden aus hitzebeständigen (refraktären) Metallen, vorzugsweise aus Wolfram oder Molybdän, oder - zur Gewinnung der Neodym-Eisen-Legierungen - sich verbrauchende Kathoden aus Eisen. Dabei können eine oder mehrere Kathoden vorhanden sein, die entweder in die Schmelze eintauchen oder horizontal am Boden der Elektrolysezelle angeordnet sind und dann vollständig von der Schmelze bedeckt werden.

Die Vorteile des durch die Verwendung von Magnetit anstelle des sich verbrauchenden Kohlenstoffs als Anodenmaterial charakterisierten Verfahrens gemäß der Erfindung sind eine einfachere Betriebsweise und eine längere Betriebsdauer, da die Anoden weniger oft nachgestellt und weniger häufig ersetzt werden müssen. Außerdem werden die durch die Kohlenstoff-Anoden verursachten Verunreinigungen sowohl in der Schmelze und in den gewonnenen Legierungen als auch in der Abluft vermieden. Die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Neodym-Eisen-Legierungen sind aufgrund ihrer Reinheit sehr gut für die Herstellung von Dauermagnet-Werkstoffen geeignet.

Die folgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Beispiel 1

In dem Graphit-Tiegel einer Zelle, entsprechend der von E. Morrice et al beschriebenen, wird eine Schmelze aus 2 Gewichts-% Neodymoxid, 80 Gewichts-% Neodymfluorid und 18 Gewichts-% Lithiumfluorid zubereitet und bei 1050 °C unter Argon an einer Anode aus Magnetit und einer Molybdän-Kathode elektrolysiert. Die Stromstärke beträgt 55 A, die Zellspannung 25 V, die anodische Stromdichte 0,8 A/dm², die kathodische Stromdichte 7 A/dm² und die Dauer der Elektrolyse 3 Stunden. Am Boden der Zelle sammelt sich flüssiges Neodym

Beispiel 2

In dem Graphit-Tiegel einer Zelle, entsprechend der von E. Morrice et al beschriebenen, wird eine Schmelze aus 2 Gewichts-% Neodymoxid, 80

Gewichts-% Neodymfluorid und 18 Gewichts-% Lithiumfluorid zubereitet und bei 980 °C unter Argon an einer Anode aus Magnetit und einer Eisen-Kathode elektrolysiert. Die Stromstärke beträgt 55 A, die Zellspannung 29 V, die anodische Stromdichte 0,8 A/dm², die kathodische Stromdichte 7 A/dm² und die Dauer der Elektrolyse 2 Stunden. Die von der Eisen-Kathode in den darunter befindlichen Behälter tropfende Legierung besteht aus 72 Gewichts-% Neodym und 28 Gewichts-% Eisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrolyse einer Neodymoxid, Neodymfluorid, Alkalimetallfluorid und gegebenenfalls Erdalkalimetallfluorid enthaltenden Schmelze mit einer oder mehreren in die Schmelze eintauchenden Anoden, dadurch gekennzeichnet, daß als Anodenmaterial Magnetit verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Temperatur der Schmelze zwischen 750 °C und 1100 °C erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse unter Schutzgas erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Magnetit einen Überzug auf einem elektrisch leitenden Trägermaterial bildet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere vollständig aus Magnetit bestehende Anoden verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Magnetit-Anoden als Hohlkörper ausgebildet sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Hohlkörper aus porösem Magnetit verwendet werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, daß ein Schutzgas durch die Hohlkörper gepreßt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Hohlkörper aus dichtem, porenfreiem Magnetit verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Unterdruck in den Hohlkörpern erzeugt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein Schutzgas-Überdruck in den Hohlkörpern erzeugt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Kathoden aus Wolfram oder Molybdän verwendet werden. 5
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere in die Schmelze eintauchende Eisen-Kathoden verwendet werden. 10
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze aus 2 - 5 Gewichts-% Neodymoxid, 35 - 92 Gewichts-% Neodymfluorid, 6 - 60 Gewichts-% Lithiumfluorid, 0 - 40 Gewichts-% Bariumfluorid und 0 - 20 Gewichts-% Calciumfluorid elektrolysiert wird. 15 20
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze aus 2 - 4 Gewichts-% Neodymoxid, 78 - 90 Gewichts-% Neodymfluorid und 8 - 20 Gewichts-% Lithiumfluorid elektrolysiert wird. 25
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze aus 2 Gewichts-% Neodymoxid, 80 Gewichts-% Neodymfluorid und 18 Gewichts-% Lithiumfluorid elektrolysiert wird. 30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 8082

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 289 434 (ALUMINIUM PECHINEY) * Seite 5, Zeile 43 - Zeile 47 * ---	1	C25C3/34
A	Section Ch, Week 8833, 11. Juli 1988 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M28, AN 88-232370 & JP-A-63 166 987 (ASAHI CHEMICAL IND. KK) * Zusammenfassung * ---	1	
A	WO-A-9 001 078 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 8. Februar 1990 * Seite 37, Zeile 15 - Zeile 25 * * Seite 43; Ansprüche I,2 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C25C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29 MAERZ 1993	Prüfer GROSEILLER P.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			