

# Ln<sup>3+</sup>在 LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl 熔盐体系中的 电化学行为

王先彬<sup>1,2</sup> 龙德武<sup>1</sup> 朱铁建<sup>1</sup> 郑海洋<sup>1</sup> 蒋 锋<sup>1</sup> 余长锋<sup>1</sup> 黄 卫<sup>1</sup> 李晴暖<sup>1</sup>

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 钍的分离和再利用是熔盐堆钍铀燃料循环的重要组成部分,钍与裂变产物特别是化学性质相似的镧系元素的分离是熔盐堆氟盐燃料处理的关键之一。利用循环伏安法和方波伏安法研究了 773 K 下多种镧系元素氟化物(w=3%)在 LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl 熔盐中的电化学行为。研究结果表明:Ce<sup>3+</sup>和 Gd<sup>3+</sup>在惰性电极上均一步还原为金属,Nd<sup>3+</sup>则是通过两步反应还原为金属,而 Sm<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>只能还原为低价态的 Sm<sup>2+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>;Th 和 Ln 在惰性金属阴极上的析出电位差 ΔE 均大于 0.19 V,在 LiCl-KCl 熔盐体系中实现 Th 与 Ln 的电化学分离在理论上是可行的;与纯氯盐体系相比,少量 F<sup>-</sup>的引入不会改变 Ln<sup>3+</sup>在惰性电极上的电极反应过程,F<sup>-</sup>的存在使得 Ln<sup>3+</sup>在 LiCl-KCl 熔盐中的活度降低,从而导致扩散系数减小。此研究结果为了解 Th<sup>4+</sup>和 Ln<sup>3+</sup>在含 F<sup>-</sup>氯盐体系中的电化学行为和建立可行的分离方法提供了基础实验依据。

**关键词** LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl, 循环伏安, 方波伏安, 电极反应, 扩散系数

**中图分类号** TL426

**DOI:** 10.11889/j.0253-3219.2018.hjs.41.060301

## Electrochemical behaviors of Ln<sup>3+</sup> in LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl molten salt

WANG Xianbin<sup>1,2</sup> LONG Dewu<sup>1</sup> ZHU Tiejian<sup>1</sup> ZHENG Haiyang<sup>1</sup> JIANG Feng<sup>1</sup>  
SHE Changfeng<sup>1</sup> HUANG Wei<sup>1</sup> LI Qingnuan<sup>1</sup>

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** [Background] The separation and cyclic utilization of thorium is an important part of thorium-uranium fuel cycle for molten salt reactor. Therefore, separation of thorium from fission products, especially lanthanides, is the key step to electrochemical separation of thorium in molten salt because of their similar chemical properties. [Purpose] The aim of this work is to explore the influence of fluorine ion (F<sup>-</sup>) on electrochemical properties of 5 lanthanides in LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl molten salt and to confirm the feasibility of electrochemical separation of thorium from lanthanides in chloride molten salt. [Methods] Transient electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and square wave voltammetry were employed to investigate the reduction mechanism and diffusion coefficient of Ln ions on a tungsten inert electrode. [Results] In LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl molten salt, Ce<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> were reduced into metal Ce and Gd according to a one-step process by exchanging 3 electrons; Nd<sup>3+</sup> was reduced into metal Nd through two steps; Sm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> couldn't be reduced into metal in tungsten electrode, and both of them were transformed into divalent

中国科学院战略先导科技专项(No.XDA02030200)、国家自然科学基金(No.21601200)、中国科学院青年创新促进会课题(No.2017307)资助  
第一作者: 王先彬, 女, 1988 年出生, 2011 年毕业于兰州大学, 现为博士研究生, 研究领域为无机化学  
通信作者: 李晴暖, E-mail: liqingnuan@sinap.ac.cn; 黄卫, E-mail: huangwei@sinap.ac.cn  
收稿日期: 2017-06-16, 修回日期: 2017-10-20

Supported by the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (No.XDA02030200), National Natural Science Foundation of China (No.21601200), Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (No.2017307)

First author: WANG Xianbin, female, born in 1988, graduated from Lanzhou University in 2011, doctoral student, focusing on inorganic chemistry

Corresponding author: LI Qingnuan, E-mail: liqingnuan@sinap.ac.cn; HUANG Wei, E-mail: huangwei@sinap.ac.cn

Received date: 2017-06-16, revised date: 2017-10-20

state. The existence of  $F^-$  would not change the electrode reaction process of Ln cations. The differences of deposition potential between Th and the 5 Lns on inert electrode were larger than 0.19 V, which demonstrated theoretically that it was feasible to separate Th from Lns in LiCl-KCl molten salt. Compared with pure chloride molten salt, the existence of  $F^-$  decreased the activity of  $Ln^{3+}$ , resulting in the decrease of diffusion efficiency of all Ln ions. **[Conclusion]** The study provided experimental foundation for feasibility investigation of the separation of thorium fluoride from lanthanides fluoride in LiCl-KCl molten salt.

**Key words**  $LnF_3$ -LiCl-KCl, Cyclic voltammetry, Square wave voltammetry, Electrode process, Diffusion efficient

熔盐堆是四代堆中唯一的液态燃料反应堆，其最主要特征是使用熔融氟盐作为核燃料载体盐和冷却剂。在钍基液态燃料熔盐堆中，核燃料以氟化物（ $ThF_4$ 、 $UF_4$ 等）形式均匀溶解在由 LiF（ ${}^7Li$  丰度大于 99.95%）和  $BeF_2$  组成的载体盐中，构成无固定几何形状的可流动液态燃料盐，这种存在形式使不停堆在线燃料处理和燃料循环成为可能。也基于此，熔盐堆被公认为是实施钍铀循环的最佳堆型之一<sup>[1]</sup>。

钍的分离和再利用是熔盐堆实施闭式燃料循环策略中必不可少的一个环节。在中国科学院上海应用物理研究所提出液态燃料钍基熔盐堆燃料处理概念流程中，采取了氟化挥发法分离铀、减压蒸馏法分离载体盐、熔盐电解法分离钍的技术路线。燃料盐经过氟化挥发和减压蒸馏后， $ThF_4$  与裂变产物的氟化物共存<sup>[2]</sup>。钍与裂变产物特别是与化学性质相似的镧系元素的分离是熔盐电化学法分离回收钍的关键。在熔盐电化学常用的熔盐体系中，LiCl-KCl 熔盐拥有更宽的电化学窗口、更低的共熔点温度、更正的 Th 析出电位，以及在乏燃料处理领域拥有相当广泛的应用经验<sup>[3-5]</sup>，因此选择该体系作为  $ThF_4$  与裂变产物电化学分离的介质。

迄今为止，国际上不少学者已经对 LiCl-KCl 熔盐中镧系元素的电化学行为及其与铀系元素的电解分离进行了研究。例如，Sakamura 等<sup>[6]</sup>对 LiCl-KCl 熔盐中  $Ce^{3+}$  在固态惰性阴极上的电化学行为进行了研究，指出  $Ce^{3+}$  在阴极上的还原是一步三电子转移的过程；他们比较了 La、Ce、Nd、Gd 4 种镧系元素与 U、Pu、Am、Np 4 种铀系元素的标准电极电位，发现可以通过电化学方法将铀系元素从熔盐中还原以实现镧铀分离；Misra 等<sup>[7]</sup>研究了多组分镧系氯化物的存在对 LiCl-KCl 熔盐中特定镧系离子的电化学行为的影响，发现加入其他镧系氯化物，目标镧系离子的还原电位发生正移；Castrillejo 等<sup>[8]</sup>研究了 LiCl-KCl 熔盐中多种镧系金属离子分别在固态电极、液态电极以及活性电极上的电化学行为。研究显示：因与电极形成金属间化合物， $Ln^{3+}/Ln$  电对在液态阴极和活性电极上的氧化还原电位均比

固态阴极上的更正。另外，还有其他研究团队也对一种或多种镧系元素在熔盐中的电化学行为进行了研究<sup>[9-12]</sup>。

然而，以上这些研究基本都在纯氯化物熔盐的体系中进行，在 LiCl-KCl 体系中实现含氟镧铀化合物（如  $LnF_3$  与  $ThF_4$ ）的电解分离有许多尚待解决的问题，如  $Th^{4+}$  和  $Ln^{3+}$  在  $ThF_4$ - $LnF_3$ -LiCl-KCl 混合体系中的电化学行为， $F^-$  的存在和随电解导致的浓度积累对阳极过程、 $Th^{4+}$  和  $Ln^{3+}$  电化学行为以及离子电解还原过程的影响等。在我们之前的工作中开展了  $ThF_4$  ( $w=3\%$ ) 在 LiCl-KCl 体系的电化学行为研究<sup>[13]</sup>，表明  $F^-$  离子的存在并不影响  $Th^{4+}$  在电极上的还原反应， $Th^{4+} \rightarrow Th$  的还原电位为  $-1.67 V$ （相对于  $Ag/AgCl$ ），通过实施脉冲电解法获得了 85% 以上钍的分离率，但也发现  $F^-$  较强的络合能力，该体系中  $Th^{4+}$  的扩散系数略小于纯氯盐体系，扩散活化能则明显增加<sup>[13]</sup>。本工作采用循环伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV) 和方波伏安法 (Square Wave Voltammetry, SWV) 研究了几种具有代表性的镧系元素离子在  $LnF_3$ -LiCl-KCl 体系中的电化学行为，研究结果将有助于评估在氯盐体系中进行电化学方法分离 TMSR 燃料中钍和镧系元素的可行性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与材料

实验用的 LiCl、KCl、 $CeF_3$ 、 $GdF_3$ 、 $NdF_3$ 、 $EuF_3$ 、 $SmF_3$  均购自 Sigma-Aldrich，纯度为 99.99%。作为工作电极 (Working Electrode, WE) 的 W 丝 ( $\varnothing 1.0 mm$ ,  $S=0.227 cm^2$ ) 购自 Alfa-Aesar 公司；作为对电极 (Counter Electrode, CE) 的石墨棒（光谱纯， $\varnothing 3 mm \times 50 mm$ ）购自烟台美尔森石墨有限公司；参比电极 (Reference Electrode, RE) 为自制的  $Ag/AgCl$  ( $x=5\%$ )-LiCl-KCl 参比电极<sup>[14]</sup>。

### 1.2 熔盐制备

实验操作在自行研制的与氩气手套箱相连的电加热炉内进行<sup>[15-16]</sup>，设计的最高炉温为 1273 K。

按  $n(\text{LiCl}):n(\text{KCl})=59:41$  的比例在手套箱内称取  $\text{LiCl}$  和  $\text{KCl}$  粉末; 混合均匀后转移至刚玉坩埚内, 将刚玉坩埚放入电炉内, 密封炉膛; 将电炉升温至  $573\text{ K}$ , 在该温度下保温  $2\text{ h}$ , 以除去微量水分; 然后将电炉加热至  $773\text{ K}$ , 并保温  $12\text{ h}$ , 使共晶盐充分混合; 缓慢冷却至室温; 取块状熔盐, 在手套箱内研磨备用。

在电化学实验之前, 称取一定量  $\text{LnF}_3$ , 使熔盐中  $\text{LnF}_3$  的浓度  $w=3\%$ 。采用上述相同的方法, 制备  $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐, 最后将制备好的熔盐温度保持在  $773\text{ K}$ , 用于后续的电化学实验。

### 1.3 $\text{Ln}^{3+}$ 的电化学性质测量

所有电化学测试和电解均使用石墨为对电极,  $\text{W}$  丝为工作电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  作参比电极。将电极插入到  $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐中, 保持工作电极的插入深度为  $7\text{ mm}$ 。使用 AUTOLAB PGSSTAT 302N 电化学工作站进行实验, 使用的软件为 Nova 1.9。采用循环伏安法和方波伏安法测量  $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  体系中  $\text{Ln}^{3+}$  的电化学行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Ln}^{3+}$ 的电极反应过程

图 1 是  $773\text{ K}$  下在  $0\sim-2.63\text{ V}$  (相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 范围内扫描速率  $0.10\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  得到的  $w=3\%$   $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  体系的伏安曲线。在未加入  $\text{CeF}_3$  的  $\text{LiCl-KCl}$  熔盐体系 (即空白体系) 的循环伏安曲线中, 只观察到一对位于  $-2.60\text{ V}$  (相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 处的氧化还原峰。根据文献报道和该体系的组成, 该氧化还原峰对对应熔盐的窗口电位, 即  $\text{Li}^+\text{e}^-\leftrightarrow\text{Li}$  的反应电位<sup>[17]</sup>。对于  $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  体系, 除了窗口电位的氧化还原峰, 在  $-2.21\text{ V}$  和  $-2.00\text{ V}$  (相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 处还有一对尖锐的氧化还原峰。与空白熔盐体系相比, 该体系中仅增加了  $\text{CeF}_3$ , 因此认为该氧化还原峰对是由  $\text{Ce}^{3+}$  在电极上的反应所致。

为确定  $\text{Ce}^{3+}$  在电极上反应的转移电子数, 对  $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  体系进行了方波伏安扫描, 频率设置为  $10\text{ Hz}$ , 见图 1。方波伏安图中有一个明显的还原峰, 根据式(1)<sup>[18]</sup>可以计算电极反应的电子转移数:

$$W_{1/2} = 3.52RT / nF \quad (1)$$

式中:  $W_{1/2}$  是峰的半峰宽;  $R$  是气体常数;  $F$  是法拉第常数;  $n$  是反应的电子转移数;  $T$  是温度,  $\text{K}$ 。计算得到电子转移数为  $2.70$ 。因此, 认为该电极反应是  $\text{Ce}^{3+}$  一步还原成  $\text{Ce}$  的反应, 即  $\text{Ce}^{3+}+3\text{e}^-\rightarrow\text{Ce}$ 。

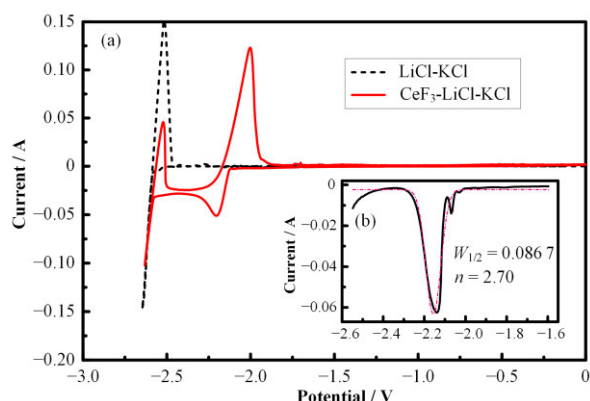


图 1  $773\text{ K}$  下  $\text{LiCl-KCl}$  和  $w=3\%$   $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐体系中 CV 曲线(a)以及  $w=3\%$   $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐体系中 SWV 曲线(b)

Fig.1 Cyclic voltammograms of  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic and  $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  ( $w=3\%$   $\text{CeF}_3$ ) molten salt on a  $\text{W}$  electrode ( $S=0.227\text{ cm}^2$ ) (a), and square wave voltammogram of  $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  molten salt system (b) at  $773\text{ K}$

图 2(a)是在  $-2.40\sim-1.80\text{ V}$  (相对于  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) 范围内改变扫描速率获得的一系列  $w=3\%$   $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  体系循环伏安曲线。从图 2 中可以观察到, 氧化峰电位与还原峰电位之差  $\Delta E_p$  远大于  $0.153/n$  ( $2.3RT/nF$ ,  $n$  为转移电子数), 且随着扫描速率的增大,  $\text{Ce}^{3+}$  的还原峰电位向负方向移动, 氧化峰电位逐渐向正方向移动,  $\Delta E_p$  逐渐增大。氧化峰电流与还原峰电流比值 ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) 也是判断反应可逆性的标准, 虽然在 CV 扫描中氧化峰和还原峰均成对出现, 但是  $I_{pa}/I_{pc}$  的比值大于  $1$  (以扫描速率  $0.10\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  时获得的循环伏安曲线为例,  $I_{pa}/I_{pc}$  为  $2.7$ )。以上这些数据表明:  $\text{Ce}^{3+}$  离子在  $\text{LiCl-KCl}$  熔盐中的氧化还原反应是准可逆电极过程。

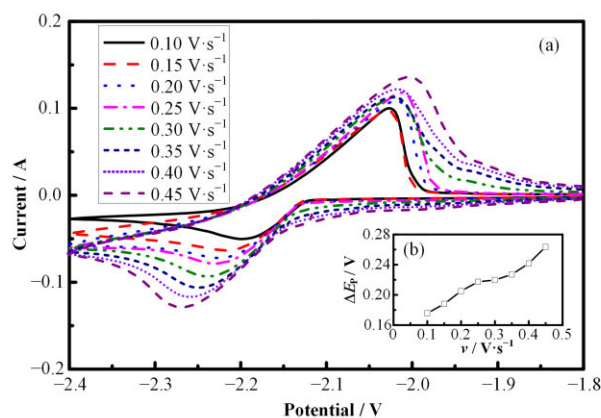


图 2  $773\text{ K}$  下  $w=3\%$   $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐体系中循环伏安曲线(a)和峰电位之差随扫描速率的变化(b)

Fig.2 Cyclic voltammograms of  $\text{CeF}_3\text{-LiCl-KCl}$  ( $w=3\%$   $\text{CeF}_3$ ) molten salt at scan rates ranging from  $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  to  $450\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  on a  $\text{W}$  electrode at  $773\text{ K}$  (a), potential difference between oxidation and reduction peaks ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ ) obtained from cyclic voltammograms with different scan rates (b)

使用同样的方法测量了  $\text{GdF}_3$ 、 $\text{NdF}_3$ 、 $\text{SmF}_3$  和  $\text{EuF}_3$  在  $\text{LiCl-KCl}$  体系中的电极反应过程 (见图 3 和 4)。从图 3、4 中可以发现,  $\text{Gd}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  的电化学过程非常类似, 在电极上均为一步还原为金属, 氧化峰和还原峰非对称, 为准可逆反应; 而  $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  只能还原为二价离子, 氧化峰和还原峰较为对称且  $\Delta E_p \approx 0.153/n$  ( $n=1$ ), 发生可逆的单电子还原反应;  $\text{Nd}^{3+}$  的还原过程则比较复杂, 通过两步反应还原为金属。将这 5 种具有代表性的镧系元素的研究

结果与纯氯盐体系进行了比较 (表 1), 发现参与反应的离子种类和电极反应的转移电子数均与纯氯盐体系中相同, 这说明熔盐中引入的少量  $\text{F}^-$  并没有改变镧系离子在惰性电极上电极反应过程, 这与  $\text{Th}^{4+}$  的研究结果一致<sup>[13,19]</sup>。本工作中得到的还原峰电位  $E_{pc}$  (相对于  $\text{Ag/AgCl}$ ) 结果比文献报道的结果虽然略有负移, 但总体来说一致性较好。电极电位测量差异的原因可能是参比电极内参盐中  $\text{AgCl}$  的浓度不同<sup>[20-21]</sup>。

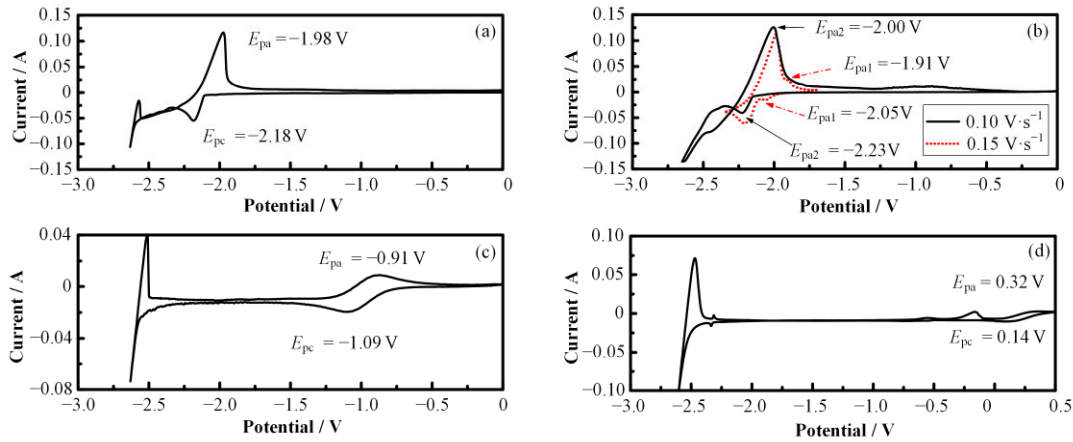


图 3 773 K 下  $w=3\%$   $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐体系中循环伏安曲线 (a)  $\text{GdF}_3$ , (b)  $\text{NdF}_3$ , (c)  $\text{SmF}_3$ , (d)  $\text{EuF}_3$   
Fig.3 Cyclic voltammograms of  $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  ( $w=3\%$   $\text{LnF}_3$ ) molten salt on a W electrode at 773 K (a)  $\text{GdF}_3$ , (b)  $\text{NdF}_3$ , (c)  $\text{SmF}_3$ , (d)  $\text{EuF}_3$

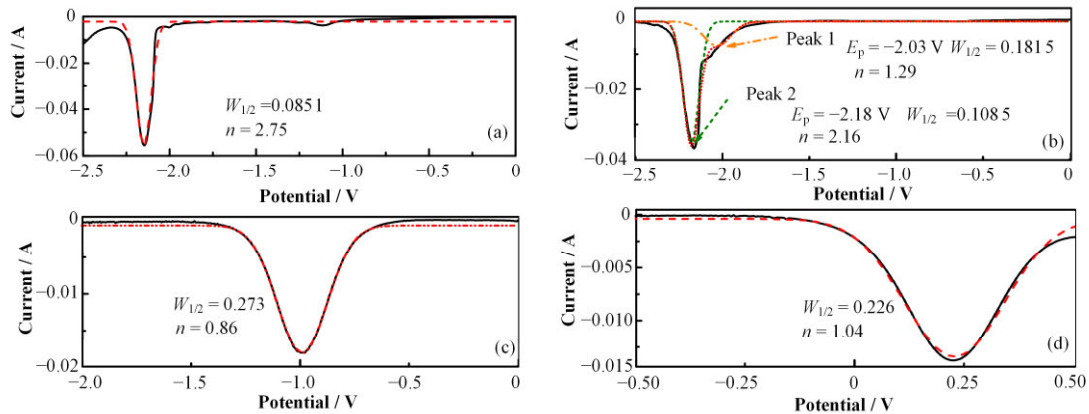


图 4 773 K 下  $w=3\%$   $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐体系中的 SWV 曲线 (a)  $\text{GdF}_3$ , (b)  $\text{NdF}_3$ , (c)  $\text{SmF}_3$ , (d)  $\text{EuF}_3$   
Fig.4 Square wave voltammogram of  $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  ( $w=3\%$   $\text{LnF}_3$ ) molten salt on a W electrode at 773 K (a)  $\text{GdF}_3$ , (b)  $\text{NdF}_3$ , (c)  $\text{SmF}_3$ , (d)  $\text{EuF}_3$

表 1 773 K 下  $\text{Ln}^{3+}$  在  $\text{LiCl-KCl}$  熔盐中的扩散系数  
Table 1 Diffusion coefficient of  $\text{Ln}^{3+}$  in  $\text{LiCl-KCl}$  molten salt at 773 K

离子 Ion	电极反应 Electrode reaction	转移电子数 Exchanged electron number	可逆性 Reversibility	还原峰电位 Reduction peak $E_{pc}$ / V	
				纯氯盐体系 $\text{LnCl}_3\text{-LiCl-KCl}$	本实验体系 $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$
$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	3	准可逆 Quasi-reversible	$-2.2^{[22-23]}$ , $-2.04^{[24]}$	-2.21
$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Gd}$	3	准可逆 Quasi-reversible	$-2.23^{[25]}$ , $-2.02^{[26]}$	-2.18
$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Nd}^{2+}$	1	可逆 Reversible	$-1.92^{[27]}$	-2.05
	$\text{Nd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Nd}$	2	准可逆 Quasi-reversible	$-2.06^{[27]}$	-2.23
$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Sm}^{2+}$	1	可逆 Reversible	$-1.1^{[28]}$ , $-1.11^{[29]}$	-1.09
$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Eu}^{2+}$	1	可逆 Reversible	$0.14^{[30]}$	0.14

据文献[31]报道,在 773 K 时实现三价或四价 An 元素阳离子与 Ln 元素分离所需要的电位差与体系中两者从熔盐中的提取率  $\eta$  有关,当  $\eta_{\text{An}} = 99.999\%$  和  $\eta_{\text{Ln}} = 0.01\%$  时,对于四价 An 金属阳离子与 Ln 的分离需要的最小电位差为 0.19 V。在之前的工作中,已经对 Th(IV)在  $w=3\%$  ThF<sub>4</sub>-LiCl-KCl 熔盐中的电化行为进行了详细研究,该体系下 Th(IV)在惰性电极上的还原峰电位约为  $-1.83 \text{ V}^{[31]}$ 。表 2 给出了钍和以上几种镧系元素在惰性电极(W 阴极)上的析出电位差  $\Delta E$ ,实验数据表明:在 LiCl-KCl 熔盐体系中实现 Th 与 Ln 的分离在理论上是可行的。

需要特别指出的是,在 LiCl-KCl 熔盐的电化学窗口内,Sm<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>只能还原成低价态离子 Sm<sup>2+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>,且还原电位均比 Th<sup>4+</sup>的还原电位更正。这个现象表明:在使用电化学方法分离 Th<sup>4+</sup>和 Ln<sup>3+</sup>的过程中,当金属 Th 从阴极上析出时,Sm<sup>3+</sup>和 Eu<sup>3+</sup>也会在阴极上被还原成 Sm<sup>2+</sup>和 Eu<sup>2+</sup>。这两种离子的还原产物在熔盐中都是溶解性的离子,极易从阴极还原区向阳极氧化区扩散,并将在阳极被氧化为相应的氧化态离子。在这种可逆的电化学反应中,溶解性离子的氧化态和还原态由于离子的扩散作用在阴阳极上发生反复变价,将会引起电流和电能的消耗和浪费,从而降低 Th 电解过程的电流效率。

表 2 钍和部分镧系元素在 W 阴极上的析出电位差  $\Delta E$  (相对于 Ag/AgCl)

Table 2 Difference of deposition potential between Th and Lanthanides on W electrode (vs. Ag/AgCl)

	Th-Ce	Th-Gd	Th-Nd	Th-Sm	Th-Eu
$\Delta E / \text{V}$	0.38	0.35	0.40	>0.77	>0.77

注: Sm<sup>3+</sup>与 Eu<sup>3+</sup>的电解析出电位已超出 LiCl-KCl 熔盐的电化学窗口

Note: The electrolytic precipitation potential of Sm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> has exceeded the electrochemical window of LiCl-KCl molten salt

## 2.2 Ln<sup>3+</sup>的扩散行为

在大部分电化学反应体系中,离子的扩散是一个缓慢的过程,往往是电极反应的速率控制步骤。离子的扩散速度常决定了电化学反应的速度,扩散系数越大,电极的大电流放电能力越好,对电解过程来说,离子扩散的快慢最终会影响电解的效率与电流效率。因此,在电极过程中,离子扩散系数是一个重要参数,扩散系数的测量也是研究电极动力学性能的重要手段。在本工作中,我们对 Ln<sup>3+</sup>在熔盐中的扩散系数进行了测量。

通过改变扫描速率,可以得到 LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl

熔盐体系的一系列循环伏安曲线。曲线中的还原峰电流  $I_{\text{pc}}$  与扫描速率的平方根  $v^{1/2}$  存在线性关系(图 5),对于有单质析出的准可逆体系,可以根据 Berzins-Delachay 方程<sup>[32]</sup>,计算 Ln<sup>3+</sup>的扩散系数:

$$I_{\text{pc}} = -0.61(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2} Scv^{1/2} D^{1/2} \quad (2)$$

对于纯离子间反应的可逆体系,可以通过 Randles-Sevcik<sup>[33]</sup>方程获得 Ln<sup>3+</sup>的扩散系数:

$$I_{\text{pc}} = -0.446nFSc(nFD)^{1/2}(RT)^{-1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

式中:  $I_{\text{pc}}$  是还原峰电流;  $n$  是反应的电子转移数流;  $F$  是法拉第常数;  $R$  是气体常数;  $S$  是电极面积;  $c$  是 Ln(III)的浓度;  $v$  是扫描速率;  $T$  是温度, K。

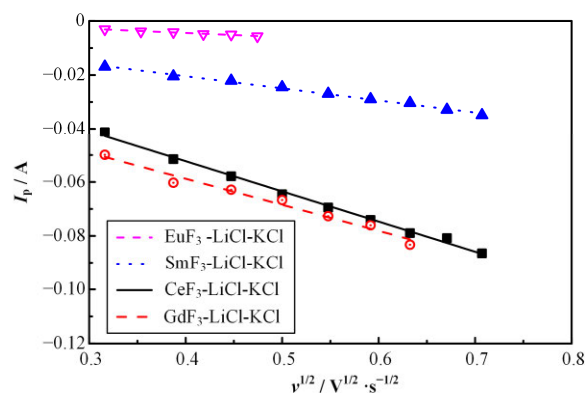


图 5 773 K 下 LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl ( $w=3\%$  LnF<sub>3</sub>)熔盐体系中 Ln<sup>3+</sup>还原峰电流与扫描速率平方根的关系

Fig.5 Dependence of cathodic current ( $I_{\text{pc}}$ ) on square root of sweep rate ( $v$ ) at 773 K in LnF<sub>3</sub>-LiCl-KCl ( $w=3\%$  LnF<sub>3</sub>) system

通过式(2)和(3)计算得到 773 K 时 Ln<sup>3+</sup>扩散系数。表 3 为 Ln<sup>3+</sup>在 LiCl-KCl 熔盐中的扩散系数比较。数据表明: Ln<sup>3+</sup>在含 F 的熔盐中的扩散系数低于其在纯氯盐体系中的数值,大部分离子的扩散系数有数量级的差异。导致这种差异可能有两方面原因:一是各实验中使用的 Ln<sup>3+</sup>浓度不同,浓度差异可能导致扩散系数有所变化。如 Caravaca 等<sup>[25]</sup>和 Bermejo 等<sup>[34]</sup>的实验中 Gd<sup>3+</sup>的浓度分别为  $1.19 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,均小于本文实验中的  $2.17 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。离子的扩散系数随离子浓度而改变的现象,在其他镧系元素研究中也有发现,如 Wang 等<sup>[35]</sup>发现 LiCl-KCl 熔盐中 La<sup>3+</sup>的扩散系数随离子浓度的增加而减小;另一个原因可能来自于熔盐体系中引入的 F<sup>-</sup>离子。由于 F<sup>-</sup>的强络合作用, F<sup>-</sup>与 Ln<sup>3+</sup>形成稳定的大团簇络合物,这种大团簇的形成会导致 Ln<sup>3+</sup>的扩散系数减小。这种情形在文献中也有类似的报道,如 Tumidajski 等<sup>[36]</sup>使用电势滴定法研究发现,在引入 F<sup>-</sup>的氯化物熔盐中,由于形成 ThF<sub>6</sub><sup>2-</sup>络合物, Th<sup>4+</sup>活性降低。Delpech<sup>[19]</sup>

的计算结果也表明：稳定钍氟络合物的形成使得  $\text{Th}^{4+}$  的扩散系数明显降低。 $\text{Ln}^{3+}$  与  $\text{Th}^{4+}$  在熔盐中的化学性质类似，也可能存在  $\text{LnF}_n^{(n-3)-}$  络合物，使得体系中  $\text{Ln}^{3+}$  的活度降低，从而降低其扩散性能。

表 3 773 K 下  $\text{Ln}^{3+}$  在 LiCl-KCl 熔盐中的扩散系数  
Table 3 Diffusion coefficient of  $\text{Ln}^{3+}$  in LiCl-KCl molten salt at 773 K

离子 Ion	扩散系数 Diffusion coefficient / $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	
	本实验 This experiment	文献值 Reference
$\text{Ce}^{3+}$	$3.12\times 10^{-6}$	$7.42\times 10^{-5}$ [22] $0.7\times 10^{-5}$ [23] $2.0\times 10^{-5}$ [24]
$\text{Gd}^{3+}$	$2.75\times 10^{-6}$	$0.53\times 10^{-5}$ [25] $1.09\times 10^{-5}$ [26]
$\text{Sm}^{3+}$	$8.39\times 10^{-7}$	$1.30\times 10^{-5}$ [28] $9.4\times 10^{-6}$ [29]
$\text{Eu}^{3+}$	$8.8\times 10^{-6}$	$2.04\times 10^{-5}$ [30]

### 3 结语

本文使用循环伏安和方波伏安法研究了多种具有代表性的镧系元素离子在  $\text{LnF}_3\text{-LiCl-KCl}$  熔盐中的电化学行为。研究结果显示： $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Gd}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  和  $\text{Sm}^{3+}$  离子在惰性金属电极上的析出电位与  $\text{Th}^{4+}$  相差较大，其中  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  在电极上均一步还原为金属， $\text{Nd}^{3+}$  则是通过两步反应还原为金属， $\text{Sm}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  只能还原为低价态的  $\text{Sm}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$ ；氯盐中  $\text{F}^-$  的存在并不会对  $\text{Ln}^{3+}$  的电极反应造成明显影响，但与纯氯盐体系相比， $\text{F}^-$  的存在使得  $\text{Ln}^{3+}$  在 LiCl-KCl 熔盐中的活度降低，扩散系数也相应减小。上述结果表明：在 LiCl-KCl 熔盐体系中  $\text{ThF}_4$  与  $\text{LnF}_3$  的电化学分离虽然在理论上是可行的，但相比于纯氯盐体系，熔盐中  $\text{F}^-$  离子浓度的增加，不仅造成镧系元素离子扩散系数的降低，进而可能导致电极反应的电流密度下降，而且会改变阳极反应类型和阳极材料的使用寿命，最终影响镧系元素的电化学分离过程。因此，在氯盐体系中进行镧系氟化物的电解分离还有很多关键的科学技术和工艺问题需要解决。

### 参考文献

- Xu H, Dai Z, Cai X. Some physical issues of the thorium molten salt reactor nuclear energy system[J]. Nuclear Physics News, 2014, 24(2): 24–30. DOI: 10.1080/10619127.2014.910434.
- Li Q. Current progress in pyroprocess technologies for TMSR in SINAP[R]. Idaho, USA: 2014 IPRC, 2014.
- Chamelot P, Massot L, Cassayre L, et al. Electrochemical behaviour of thorium(IV) in molten LiF-CaF<sub>2</sub>, medium on

inert and reactive electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(16): 4758–4764. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.03.073.

- Chamelot P, Massot L, Hamel C, et al. Feasibility of the electrochemical way in molten fluorides for separating thorium and lanthanides and extracting lanthanides from the solvent[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 360(1): 64–74. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.08.015.
- Clayton F R, Mamantov G, Manning D L. Electrochemical studies of uranium and thorium in molten LiF-NaF-KF at 500°C[J]. Journal of Electrochemical Society, 1974, 121(1): 86–90. DOI: 10.1149/1.2396838.
- Sakamura Y, Hijikata T, Kinoshita K, et al. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl-KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining[J]. Journal of Alloys & Compounds, 1998, s271–273(98): 592–596. DOI: 10.1016/S0925-8388(98)00166-2.
- Misra M, Raja K S, Jaques A V, et al. Effect of addition of multi-component lanthanides to LiCl-KCl eutectic on thermal and electrochemical properties[C]. ECS Meeting, 2015: 351–360. DOI: 10.1149/1.3484793.
- Castrillejo Y, Bermejo R, Martínez A M, et al. Application of electrochemical techniques in pyrochemical processes—electrochemical behaviour of rare earths at W, Cd, Bi and Al electrodes[J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 360(1): 32–42. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.08.011.
- Marsden K C, Pesic B. Evaluation of the electrochemical behavior of  $\text{CeCl}_3$  in molten LiCl-KCl eutectic utilizing metallic Ce as an anode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(6): F111–F120. DOI: 10.1149/1.3575637.
- Liu K, Liu Y L, Yuan L Y, et al. Electroextraction of gadolinium from  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , in LiCl-KCl- $\text{AlCl}_3$  molten salts[J]. Electrochimica Acta, 2013, 109(11): 732–740. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.07.084.
- Yamana H, Park B G, Shirai O, et al. Electrochemically produced divalent neodymium in chloride melt[J]. Cheminform, 2006, S408–412(18): 66–70. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.104.
- Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Sm-Co alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl-KCl-SmCl<sub>3</sub> system[J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(7): 901–906. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00786-7.
- Wang X, Huang W, Gong Y, et al. Electrochemical behavior of Th(IV) and its electrodeposition from

- ThF<sub>4</sub>-LiCl-KCl melt[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, **196**: 286–293. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.184.
- 14 一种银/氯化银参比电极及其制作方法[P]. 中华人民共和国. 201510282229.3.20150529.  
A Ag/AgCl reference electrode and its preparation method[P]. China. 201510282229.3.20150529.
- 15 Long D, Huang W, Jiang F, *et al.* Study on the electrochemical extraction of rare earth elements from FLINAK[C]. Global 2013, Salt Lake City, Utah, 2013: 411–418.
- 16 Huang W, Tian L, She C, *et al.* Electrochemical behavior of Europium(III)-Europium(II) in LiF-NaF-KF molten salt[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **147**: 114–120. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.119.
- 17 Bermejo M R, De la Rosa F, Barrado E, *et al.* Cathodic behaviour of europium (III) on glassy carbon, electrochemical formation of Al<sub>4</sub>Eu, and oxoacidity reactions in the eutectic LiCl-KCl[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **603**(1): 81–95. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.01.018.
- 18 Chamelot P, Lafage B, Taxil P. Using square-wave voltammetry to monitor molten alkaline fluoride baths for electrodeposition of niobium[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, **43**(5–6): 607–616. DOI: 10.1016/S0013-4686(97)00102-3.
- 19 Delpech S, Jaskierowicz S, Rodrigues D. Electrochemistry of thorium fluoride in LiCl-KCl eutectic melts and methodology for speciation studies with fluorides ions[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **144**: 383–390. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.07.096.
- 20 Serp J, Konings R J M, Malmbeck R, *et al.* Electrochemical behavior of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **561**(1–2): 143–148. DOI: 10.1016/j.jelechem.2003.07.027.
- 21 Fusselman S P, Roy J J, Grimmer D L, *et al.* Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents[J]. *Biophysics & Other Topics*, 1999, **146**(7): 2573–2580. DOI: 10.1149/1.1391974.
- 22 Wang C, Yi L, Hu H E, *et al.* Electrochemical behavior of cerium ion in molten LiCl-KCl[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, **31**(4): 405–409. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60295-6.
- 23 Yoon D, Phongikaroon S. Electrochemical properties and analyses of CeCl<sub>3</sub> in LiCl-KCl eutectic salt[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162**(10): E237–E243. DOI: 10.1149/2.0401510jes.
- 24 Kim S H, Paek S, Kim T J, *et al.* Electrode reactions of Ce<sup>3+</sup>/Ce couple in LiCl-KCl solutions containing CeCl<sub>3</sub> at solid W and liquid Cd electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, **85**(85): 332–335. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.084.
- 25 Caravaca C, Córdoba G D, Tomás M J, *et al.* Electrochemical behaviour of gadolinium ion in molten LiCl-KCl eutectic[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **360**(1): 25–31. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.08.009.
- 26 Zhou W, Liu Y L, Liu A K, *et al.* Electroreduction of Gd<sup>3+</sup> on W and Zn electrodes in LiCl-KCl eutectic: a comparison study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, **162**(10): D531–D539. DOI: 10.1149/2.0541510jes.
- 27 Vandarkuzhali S, Chandra M, Ghosh S, *et al.* Investigation on the electrochemical behavior of neodymium chloride at W, Al and Cd electrodes in molten LiCl-KCl eutectic[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, **145**(145): 86–98. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.08.069.
- 28 Cordoba G, Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl+KCl[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **572**(1): 145–151. DOI: 10.1016/j.jelechem.2004.05.029.
- 29 Castrillejo Y, Fernández P, Medina J, *et al.* Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**(24): 8638–8644. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.059.
- 30 Caravaca C, Córdoba G, Tomás M J. Electrochemical study of europium trichloride in molten eutectic LiCl-KCl[C]. Information Exchange Meeting on P&T, Seoul, Republic of Korea, 2015.
- 31 刘雅兰, 叶国安, 柴之芳, 等. 铝合金化技术在乏燃料干法后处理中的应用研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2017, **39**(1): 13–21. DOI: 10.7538/hhx.2017.39.01.0013.  
LIU Yalan, YE Guoan, CHAI Zhifang, *et al.* Research progress on molten salt electrorefining process by forming aluminum alloys[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2017, **39**(1): 13–21. DOI: 10.7538/hhx.2017.39.01.0013.
- 32 Berzins T, Delahay P. Kinetics of fast electrode reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, **77**(24): 6448–6453. DOI: 10.1021/ja01629a006.
- 33 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods:*

- fundamentals and applications[M]. USA: Wiley, 1980.
- 34 Bermejo M R, Gómez J, Medina J, *et al.* The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl-KCl on W and Al electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2006, **588**(2): 253–266. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.12.031.
- 35 Wang Z H, Rappleye D, Simpson M F. Voltammetric analysis of mixtures of molten eutectic LiCl-KCl containing LaCl<sub>3</sub> and ThCl<sub>4</sub> for concentration and diffusion coefficient measurement[J]. Electrochimica Acta, 2016, **191**: 29–43. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.021.
- 36 Tumidajski P J, Flengas S N. Potential measurements of thorium tetrachloride in alkali halide solution[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2011, **69**(3): 462–467. DOI: 10.1139/v91-069.