

LiCl-KCl 熔盐中 Zr(Ⅳ) 于 Mo 电极上的电化学行为

肖益群, 王有群, 林如山, 贾艳虹, 何 辉*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:通过循环伏安法、方波伏安法和计时电位法等研究了 LiCl-KCl 共晶熔盐中 ZrCl_4 于 Mo 电极上的电化学行为。探究 Zr(Ⅳ) 于 Mo 阴极的还原机理, 并计算 Zr(Ⅱ) 的扩散系数及 Zr(Ⅱ)/Zr(0) 的表观标准电势。结果表明: Zr(Ⅳ) 在 Mo 阴极还原机理为: $\text{Zr(Ⅳ)} + 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$; $\text{Zr(Ⅱ)} + 2\text{e} = \text{Zr(0)}$ 或 $\text{Zr(Ⅱ)} + \text{e} + \text{Cl}^- = \text{ZrCl}$; $\text{ZrCl} + \text{e} = \text{Zr(0)} + \text{Cl}^-$; 金属 Zr 在阳极的氧化过程为: $\text{Zr(0)} - 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$ 和 $\text{Zr(Ⅱ)} - 2\text{e} = \text{Zr(Ⅳ)}$ 。Zr(Ⅳ) 还原为 Zr(Ⅱ) 和 Zr(Ⅱ) 还原为 Zr(0) 均为可逆反应, 且还原过程均为扩散控制。LiCl-KCl 熔盐中 Zr(Ⅱ) 于 Mo 阴极上的扩散系数与温度的关系为: $\ln D = -6\,724/T - 2.95$, 扩散的活化能 $E_a = 55.9\text{ kJ/mol}$ 。Zr(Ⅱ)/Zr(0) 的表观标准电位与温度的关系为: $E_{\text{Zr(Ⅱ)}^*/\text{Zr(0)}}^\ominus = -2.695 + 9.33 \times 10^{-4} T$ 。

关键词: LiCl-KCl 熔盐; ZrCl_4 ; 干法后处理; 乏燃料; 电化行为

中图分类号: TL243 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)02-0100-05

doi: 10.7538/hhx.2018.YX.2017034

Electrochemical Behavior of Zr(Ⅳ) on Mo Electrode in LiCl-KCl Molten Salt

XIAO Yi-qun, WANG You-qun, LIN Ru-shan, JIA Yan-hong, HE Hui*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: In this presentation, the electrochemical behaviors of ZrCl_4 on the Mo electrode in the LiCl-KCl molten salt have been investigated by various techniques, including cyclic voltammetry, square wave voltammetry, and chronopotentiometry etc. The reduction mechanism of Zr(Ⅳ) on the Mo electrode has been discussed, and the diffusion coefficient of Zr(Ⅱ) and the apparent standard potential of Zr(Ⅱ)/Zr(0) have been calculated. The results show that the reduction mechanism of Zr(Ⅳ) on the Mo cathode is that $\text{Zr(Ⅳ)} + 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$; $\text{Zr(Ⅱ)} + 2\text{e} = \text{Zr(0)}$ or $\text{Zr(Ⅱ)} + \text{e} + \text{Cl}^- = \text{ZrCl}$; $\text{ZrCl} + \text{e} = \text{Zr(0)} + \text{Cl}^-$, and the oxidation process of Zr on the anode is: $\text{Zr(0)} - 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$ and $\text{Zr(Ⅱ)} - 2\text{e} = \text{Zr(Ⅳ)}$. The CV of LiCl-KCl- ZrCl_4 indicate that the reduction process Zr(Ⅱ)/Zr(0) is reversible and controlled by diffusion. The dependence of diffusion coefficients of Zr(Ⅱ) in the LiCl-KCl molten salt with temperature is $\ln D = -6\,724/T - 2.95$ and the activation energy is $E_a = 55.9\text{ kJ/mol}$. The relationship of apparent standard potential of Zr(Ⅱ)/Zr(0) is $E_{\text{Zr(Ⅱ)}^*/\text{Zr(0)}}^\ominus = -2.695 + 9.33 \times 10^{-4} T$.

收稿日期: 2017-05-11; **修订日期:** 2017-08-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 91226201)

作者简介: 肖益群 (1989—), 男, 湖南衡阳人, 博士研究生, 核燃料循环与材料专业, E-mail: xiaoyiqunpublic@163.com

* **通信联系人:** 何 辉 (1972—), 男, 陕西武功人, 博士, 研究员, 核化工专业, E-mail: hehui@ciae.ac.cn

网络出版时间: 2018-03-20; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180320.0954.004.html>

Key words: LiCl-KCl molten salt; ZrCl_4 ; pyroprocessing; spent fuel; electrochemical behavior

快堆乏燃料具有高燃耗(约 150 GWd/t)^[1]、高释热率(25 kW/t)^[2]和高含钷量的特点,使基于溶剂萃取的水法后处理流程难以满足需要^[3-5]。基于 LiCl-KCl 共晶熔盐的电解精炼干法后处理技术具有良好的耐辐射和耐热性能,可处理高燃耗及冷却时间较短的乏燃料。电解精炼可处理金属、氮化物和经还原后的铀、钷混合氧化物(MOX)等乏燃料,且具有适应范围广、操作温度较低(500 ℃)和工艺简单等特点,被认为是最具前景的干法后处理工艺之一^[6]。美国、欧盟、日本和韩国等均主要采用该方法进行乏燃料的干法后处理研究。

金属乏燃料的电解精炼过程中,大部分金属铀首先选择性地沉积于固体阴极,镅系、碱金属和碱土金属等元素熔解进入熔盐体系中,而不活泼的金属元素如 Mo、Pd 等留在阳极,该过程是电解精炼中的关键步骤之一^[6]。贵金属裂片元素 Zr 在 LiCl-KCl 共晶熔盐中的价态较多,主要有 0、+1、+2 和 +4^[7]四种价态,且电化行为较为复杂。Zr 是高产额的核裂变产物元素^[8],Zr 与 U 的还原电位相近,两者的表观标准电位差不大于 0.4 V^[9],且易形成 U-Zr 合金^[8],影响铀在固体阴极上的沉积。铀的电解精炼研究也观测到沉积于固体阴极上的铀中含有少量 Zr^[10]。因此,研究 Zr 在 LiCl-KCl 熔盐中于惰性阴极的电化行为对于研究电解精炼过程十分重要^[8]。

本工作拟采用瞬时电化学方法如循环伏安法(CV)、脉冲伏安法(DPV)和开路计时电位法(OCP)等研究 ZrCl_4 在熔盐中的电化性质,探究 Zr(Ⅳ)于 Mo 阴极还原的机理,并计算 Zr(Ⅱ)的扩散系数及 Zr(Ⅱ)/Zr(0)的表观还原电位等。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸、丙酮、KCl、AgCl,分析纯(AR),国药集团股份有限公司;无水 LiCl(纯度 99.0%),上海中锂有限公司;无水 ZrCl_4 、Ag 丝(1 mm,纯度 99.99%)、Pt 丝(1 mm,纯度 99.99%),Alfa-aesar(中国)有限公司;高纯 Ar,北京北温气体制造厂。

Reference 3000 电化学工作站, Gamry 公司; 7000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES), Optima 公司。

1.2 实验方法

将 200 ℃干燥 6 h 后的 LiCl 和 KCl(摩尔比 59 : 41)混合盐在手套箱中高温电阻炉中熔融后,通入 HCl 气体鼓泡 30 min 除去部分易挥发的杂质,然后通入高纯 Ar 去除熔盐中残余的 HCl,最后以 -2.3 V 恒电位预电解后加入 ZrCl_4 。由于高温条件下 ZrCl_4 易挥发,熔盐中 Zr(Ⅳ)的含量通过 ICP-AES 测定为 0.125 mol/L,摩尔分数为 4.32×10^{-3} 。

实验采用三电极测量体系。以打磨光亮的钼丝为工作电极,Ag/AgCl($x=2\%$)电极为参比电极,石墨棒(使用前打磨光亮后用稀 HCl 煮沸后干燥)为对电极。通过采用电化学工作站,运用循环伏安法、差分脉冲伏安法和计时电位法、开路计时电位法等电化学测量方法测定电化学信号,并通过分析所测得的电化学信号研究 ZrCl_4 在 Mo 电极上的电化行为。LiCl-KCl 熔盐中 ZrCl_4 于 Mo 电极上的电化行为测量装置示意图示于图 1。

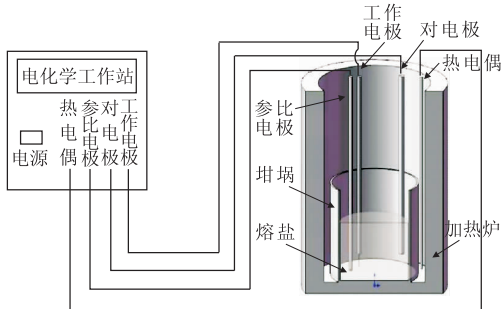


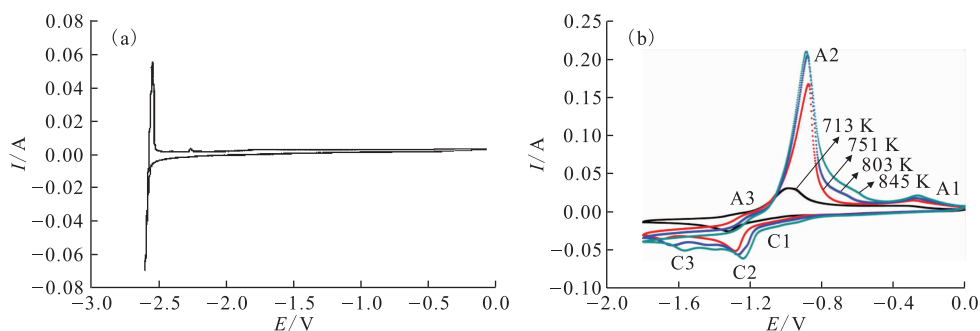
图 1 LiCl-KCl 熔盐电化测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemistry measurement in LiCl-KCl

2 结果与讨论

2.1 Zr(Ⅳ)还原机理

Mo 电极上的循环伏安(CV)曲线示于图 2。从图 2(a)可知,电位扫描范围为 -1.8 ~ 0 V 时, LiCl-KCl 未加入 ZrCl_4 的 CV 曲线上未出现氧化还原峰。当 LiCl-KCl 中加入 ZrCl_4 后,图 2(b)上的 CV 曲线中先后出现了三个还原峰(C1 峰、C2 峰和 C3 峰)和三个氧化峰(A1 峰、A2 峰和 A3 峰)。三个还原峰中 C1 峰位于 -1.08 V 附近, C2 峰位于 -1.27 V, 803 K 时 C3 峰位于 -1.60 V; 三个氧化峰中 A1 峰位于 -0.30 V 附近, A2 峰位于



$\nu=100 \text{ mV/s}$, $c(\text{ZrCl}_4)=0.125 \text{ mol/L}$, $S=0.64 \text{ cm}^2$

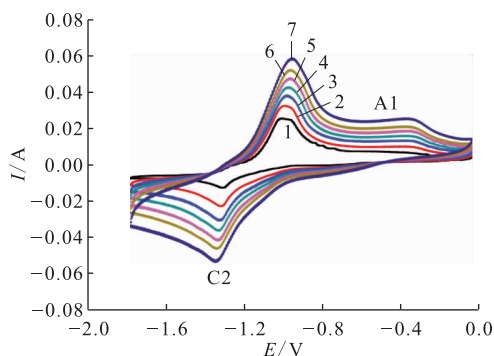
(a) — LiCl-KCl, 713 K; (b) — LiCl-KCl-ZrCl₄

图2 Mo电极上的CV曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms on Mo electrode

-0.88 V 附近, A3 峰在 -1.23 V 左右。循环伏安曲线说明 Zr(IV)/Zr(0) 经历三个过程。

当温度为 713 K, 电位扫描速率为 50 ~ 400 mV/s 时的循环伏安曲线图示于图 3。



$T=713 \text{ K}$, $c(\text{ZrCl}_4)=0.125 \text{ mol/L}$, $S=0.64 \text{ cm}^2$

扫描速率, mV/s: 1—50, 2—100, 3—150,

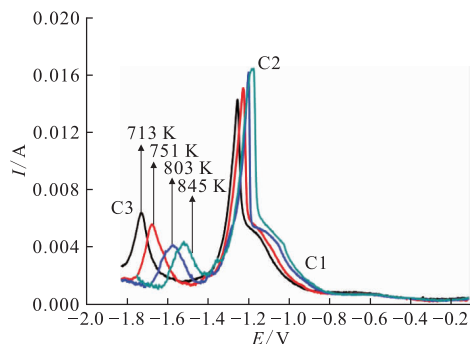
4—200, 5—250, 6—300, 7—400

图3 不同扫描速率时 LiCl-KCl-ZrCl₄ 于 Mo 电极上的 CV 曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of LiCl-KCl-ZrCl₄ on Mo electrode with different scan rates

分别在 713、751、803、845 K 时, 在电位范围为 -1.8 ~ 0 V、步速为 2 mV、脉冲时间为 0.1 s、脉冲高度为 25 mV 的条件下, 通过差分脉冲伏安法测量 Zr(IV) 的还原过程。差分脉冲伏安曲线 (DPV) 示于图 4。从图 4 可知, 在不同温度下, 差分脉冲伏安曲线均出现了三个还原峰, 与循环伏安曲线的还原过程一致。可以推知三个还原峰分别对应于 Zr(IV)/Zr(II)、Zr(II)/Zr(0) 和 ZrCl/Zr(0) 的三个反应。

结合图 2、4 可知: 在 CV 负扫过程中, -1.08 V



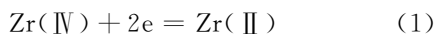
$c(\text{ZrCl}_4)=0.125 \text{ mol/L}$, $S=0.64 \text{ cm}^2$, 步速为 2 mV,

脉冲时间为 0.1 s, 脉冲高度为 25 mV

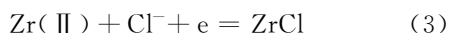
图4 LiCl-KCl-ZrCl₄ 于 Mo 电极上的 DPV 曲线

Fig. 4 DPV of LiCl-KCl-ZrCl₄ on Mo electrode

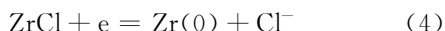
附近的 C1 峰为 Zr(IV) 还原为 Zr(II) 的过程^[8] (式(1))。



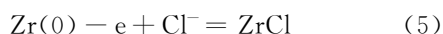
C2 峰位于 -1.27 V 附近, 负扫描时电流迅速下降后缓慢上升, 为典型生成不熔固体的反应, 可能为 Zr(II) 得电子还原为金属 Zr^[9, 11-12], 如式(2)所示; 或生成类金属化合物 ZrCl^[8] (式(3))。



在 803 K, 电位为 -1.60 V 时的 C3 还原峰可能代表 ZrCl 还原为金属 Zr 的过程^[8, 13] (式(4))。

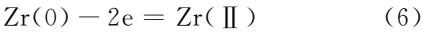


在正扫过程中, -1.2 V 附近出现的 A3 氧化峰为金属 Zr 失一电子生成 ZrCl^[13] (式(5))。

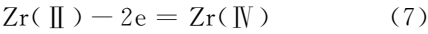


在 803 K 时, A2 氧化峰位于 -0.88 V 附近, 且右侧下降速率明显快于左侧, 说明该过程为明显的固体熔解过程, 这表明还原的金属 Zr 氧化溶解为

Zr(Ⅱ)^[9](式(6))。



-0.3 V 时出现的 A1 峰为 Zr(Ⅱ)氧化为 Zr(Ⅳ)的过程^[9, 11-12](式(7))。



因此,Zr(Ⅳ)在 Mo 阴极还原过程分为两步或三步:1) $\text{Zr(Ⅳ)} + 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$, $\text{Zr(Ⅱ)} + 2\text{e} = \text{Zr(0)}$;2) $\text{Zr(Ⅳ)} + 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$, $\text{Zr(Ⅱ)} + \text{e} + \text{Cl}^- = \text{ZrCl}$, $\text{ZrCl} + \text{e} = \text{Zr(0)} + \text{Cl}^-$ 。金属 Zr 的氧化过程为: $\text{Zr(0)} - 2\text{e} = \text{Zr(Ⅱ)}$, $\text{Zr(Ⅱ)} - 2\text{e} = \text{Zr(Ⅳ)}$ 。

2.2 Zr(Ⅳ)的扩散行为

由图 3 可知,随着扫描速率的增大,A1 峰电位维持在-0.32 V,峰电流由 0.006 A 升高至 0.025 A,这表明 Zr(Ⅱ)/Zr(Ⅳ)反应过程可逆。以图 3 的还原峰 C2 峰电位对扫描速率的对数(lg ν)作图示于图 5。由图 5 可知,随着扫描速率由 50 mV/s 升高至 400 mV/s 时,峰电位基本维持在-1.33 V,这表明 Zr(Ⅱ)/Zr(0)的反应过程可逆。以图 3 还原峰 C2 的峰电流 $I_{p,C2}$ 对扫描速率的平方根($\nu^{1/2}$)作图,结果示于图 6。由图 6 可知, $I_{p,C2}$ 与 $\nu^{1/2}$ 有较好的线性关系,这表明反应 Zr(Ⅱ)/Zr(0)过程为扩散控制。

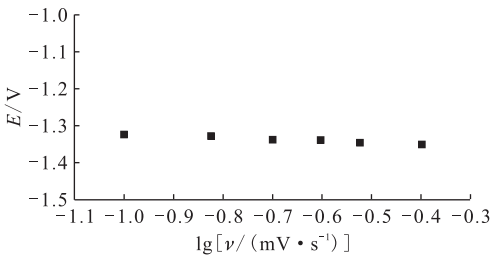


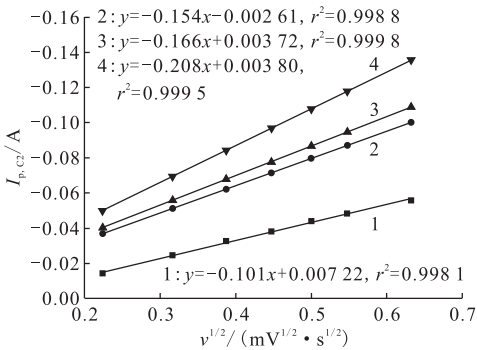
图 5 LiCl-KCl-ZrCl₄ 熔盐于 Mo 电极上的循环伏安曲线中 C2 的峰电位与扫描速率的对数值之间的关系
Fig. 5 Relationship of potential at C2 with logarithm of sweep rate(lg ν) in cyclic voltammograms of LiCl-KCl-ZrCl₄

可根据 Berzins-Delahay 方程(式(8))计算熔-不熔可逆反应 Zr(Ⅱ)的扩散系数。

$$I_{pc} = 0.61(nF)^{3/2}cS(D/RT)^{1/2}\nu^{1/2} \tag{8}$$

式中: I_{pc} 为 CV 曲线阴极峰电流,A; n 为得到的电子数; F 为法拉第常数,96 500; c 为 Zr 的浓度,mol/mL; S 为 Mo 电极的面积,cm²; D 为扩散系数,cm²/s; R 为常数 8.314; T 为温度,K; ν 为扫

描速率,V/s。

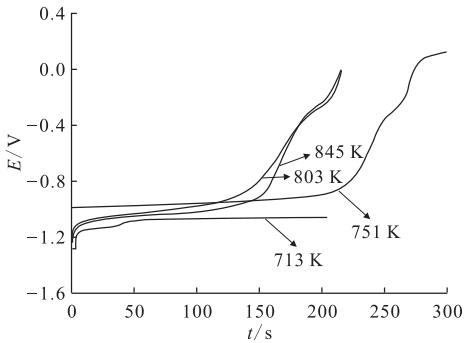


1—713 K,2—751 K,3—803 K,4—845 K
图 6 LiCl-KCl-ZrCl₄ 体系于 Mo 电极上阴极峰电流与扫描速率平方根的关系
Fig. 6 Relationship between square root of sweep rate and cathodic peak current in LiCl-KCl-ZrCl₄ system on Mo electrode

通过式(8)计算得到温度为 713、751、803、845 K 时的扩散系数分别是 1.6×10^{-6} 、 3.89×10^{-6} 、 4.89×10^{-6} 、 7.97×10^{-6} cm²/s。由该数据计算得到扩散系数与温度的关系为 $\ln D = -6\,724/T - 2.95$,Zr(Ⅱ)在 LiCl-KCl 熔盐中的扩散活化能为 $E_a = 55.9$ kJ/mol。

2.3 Zr(Ⅱ)/Zr(0)表观标准电位

在 LiCl-KCl-ZrCl₄ 熔盐中于 Mo 电极上施加 -100 mA 极化电流 5 s,切断电流后的开路计时电位曲线示于图 7。由图 7 可知,断开电流后的开路电位与 CV 曲线相似,电位急剧升高并出现平台,此平台为 Zr(0)氧化为 Zr(Ⅱ)的过程。



$c(\text{ZrCl}_4) = 0.125$ mol/L, $S = 0.64$ cm²
图 7 施加-100 mA 极化电流 5 s 后 LiCl-KCl-ZrCl₄ 于 Mo 电极上的开路计时电位曲线
Fig. 7 Open circuit chronopotentiograms of LiCl-KCl-ZrCl₄ on Mo electrode after polarization for 5 s at -100 mA

LiCl-KCl 共晶熔盐中不同温度的 $Zr(II)/Zr(0)$ 于 Mo 电极上的表观标准电位计算如式(9)^[14]。

$$E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*} = E_{Zr(II)/Zr(0)} - \frac{RT}{nF} \ln x \tag{9}$$

式中： $E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*}$ 为 $Zr(II)/Zr(0)$ 的表观标准电位，V； $E_{Zr(II)/Zr(0)}$ ，表观电位，V； x 为摩尔分数。

温度为 713、751、803、845 K 时的 $E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*}$ 分别为 -0.912、-0.863、-0.822、-0.778 V。由该数据可得到 $E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*}$ 与温度的关系示于图 8。进行线性拟合后的关系式为：

$$E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*} = -2.695 + 9.33 \times 10^{-4} T \tag{10}$$

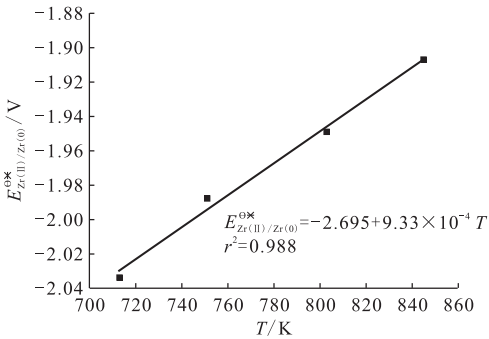


图 8 LiCl-KCl 共晶熔盐中表观标准电位与温度的关系
Fig. 8 Relationship between $E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*}$ and temperature in LiCl-KCl molten salt

3 结 论

采用循环伏安法、差分脉冲伏安法、计时电位法及开路计时电位法探究了 $ZrCl_4$ 于 Mo 电极上的电化学行为。结果表明： $Zr(IV)$ 在 Mo 阴极还原过程分为两步或三步：1) $Zr(IV) + 2e = Zr(II)$ ， $Zr(II) + 2e = Zr(0)$ ；2) $Zr(IV) + 2e = Zr(II)$ ， $Zr(II) + e + Cl^- = ZrCl$ ， $ZrCl + e = Zr(0) + Cl^-$ 。金属 Zr 的氧化过程为： $Zr(0) - 2e = Zr(II)$ ， $Zr(II) - 2e = Zr(IV)$ 。 $Zr(IV)/Zr(II)$ 和 $Zr(II)/Zr(0)$ 均为可逆反应，且还原过程为扩散控制。 $Zr(II)$ 于 Mo 阴极上的扩散系数与温度存在 $\ln D = -6\,724/T - 2.95$ 的关系，扩散的活化能 $E_a = 55.9$ kJ/mol。 $Zr(II)/Zr(0)$ 的表观标准电位与温度的关系为 $E_{Zr(II)/Zr(0)}^{\ominus*} = -2.695 + 9.33 \times 10^{-4} T$ 。

参考文献：

[1] 顾忠茂,叶国安. 先进核燃料循环体系研究进展[J]. 原子能科学技术,2002,36(2):160-167.
[2] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展战略的一些

思考[J]. 核化学与放射化学,2006,28(1):1-10.
[3] Nash K L, Lumetta G J. Advanced separation techniques for nuclear fuel reprocessing and radioactive waste treatment[M]. Elsevier, 2011.
[4] Yoo J H, Seo C, Kim E, et al. A conceptual study of pyroprocessing for recovering actinides from spent oxide fuels[J]. Nucl Eng Technol, 2008, 40(7): 581-592.
[5] 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]. J Nucl Mater, 2007, 360(1): 64-74.
[6] Glatz J P, Malmbeck R, Souček P, et al. 26-development of pyrochemical separation processes for recovery of actinides from spent nuclear fuel in molten LiCl-KCl[J]. Molten Salts Chemistry, 2013: 541-560.
[7] Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts: data review[J]. J Nucl Mater, 2014, 447(1-3): 271-284.
[8] 林灿生,王效英. 硝酸溶液中钼和锆溶解度的测定[J]. 原子能科学技术,1992,26(6):60-65.
[9] Ghosh S, Vandarku-zhali S, Gogoi N, et al. Anodic dissolution of U, Zr and U-Zr alloy and convolution voltammetry of $Zr^{4+} | Zr^{2+}$ couple in molten LiCl-KCl eutectic[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(24): 8204-8218.
[10] Li S X. Anodic process of electrefining spent nuclear fuel in molten LiCl-KCL- UCl_3 /CD system[J]. Miner Metall Process, 2005, 22(4): 192-198.
[11] Lee C H, Kang K H, Min K J, et al. Electrefining of zirconium from zircaloy-4 cladding hulls in LiCl-KCl molten salts[J]. J Electrochem Soc, 2012, 159(8): D463-D468.
[12] Cai Y, Liu H, Xu Q, et al. Investigation of the reaction progress between stannous chloride and zirconium in molten LiCl-KCl [J]. RSC Advances, 2015, 5(40): 31648-31655.
[13] Ghosh S, Vandarku-zhali S, Venkatesh P, et al. Electrochemical studies on the redox behaviour of zirconium in molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Electroanal Chem, 2009, 627(1-2): 15-27.
[14] Baboian R, Hill D L, Bailey R A. Electrochemical studies on zirconium and hafnium in molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Electrochem Soc, 1965, 112(12): 1221-1224.