用于熔盐体系的莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的性能研究

林如山1,王有群1,2,何 辉1,叶国安1,*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413;
东华理工大学 核资源与环境重点实验室,江西 南昌 330013

摘要:以莫来石为隔膜材料,制备了用于高温氯化物(LiCl-KCl)熔盐体系的封闭式 Ag/AgCl参比电极。采用 LCR 法分别测定了参比电极隔膜的电阻。同时,系统研究了参比电极的稳定性和重复使用性及平行性,重点 研究了 AgCl浓度对参比电极稳定性的影响。表征结果表明隔膜的组成为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$,具有良好的离子导 通性。电化学研究结果表明,AgCl摩尔分数为 2.0%时,参比电极可连续稳定使用 40 h 以上,电位差稳定在 ±2 mV 以内;重复使用 4 次后(约 100 h),电位变化±5 mV;±5 mA 的极化电流 5 s 后可于15 s内恢复初始 开路电位。上述研究结果表明,莫来石隔膜 Ag/AgCl 具有良好的稳定性、重复使用性、可逆性,可用于熔盐电 化学研究及电解工艺中电极电位的控制中。

关键词:LiCl-KCl 熔盐;莫来石;参比电极;稳定性;可逆性

中图分类号:TL271.3;O646 文献标志码:A 文章编号:0253-9950(2019)05-0447-05 doi:10.7538/hhx.2018.YX.2018030

Performance of Ag/AgCl Reference Electrode Packed in Mullite Tube in Molten Chlorides

LIN Ru-shan¹, WANG You-qun^{1, 2}, HE Hui¹, YE Guo-an^{1, *}

 China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China;
State Key Laboratory Breeding Base of Nuclear Resource and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

Abstract: The reference electrode of Ag/AgCl packed in a mullite tube in the LiCl-KCl molten salt was fabricated. The resistances of the reference electrode separator at different temperatures were determined using LCR method. The stability, reproducibility and reversibility of the electrode were tested and effect of AgCl concentration on electrode stability was studied. The characterizations indicate that the component of reference electrode diaphragm is $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ with good ionic conductivity. The reference electrodes are stable in $\pm 2 \text{ mV}$ for about 40 h in the molten salt. Only $\pm 5 \text{ mV}$ change is found after 4-cycle usage. The open circuit potential can be recovered within 15 s after a treatment with $\pm 5 \text{ mA}$ polarization

- 作者简介:林如山(1981一),男,福建长汀人,副研究员,从事核燃料干法后处理研究,E-mail: lrsh3@163.com
- *通信联系人:叶国安(1964—),男,安徽南陵人,研究员,博士,从事核化工研究,E-mail: yeguoan@ciae.ac.cn
- 网络出版时间:2018-11-27;网络出版地址:http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20181127.0836.002.html

收稿日期:2018-04-10;修订日期:2018-06-12

current for 5 s. The Ag/AgCl electrode packed by mullite tube shows excellent performance for the controlling of the electrode potential in LiCl-KCl molten salt.

Key words: LiCl-KCl molten salt; mullite; reference electrode; stability; reversibility

高温氯化物熔盐可广泛地应用于稀土元素、锕 系元素及难熔金属的提取及精制。其中,LiCl-KCl 共晶熔盐具有操作温度低(723 K 左右)、电化学窗 口宽和腐蚀性小等特点,是熔盐电解干法后处理最 常用的介质之一。制备稳定可靠的参比电极是高 温熔盐电解中的前提和保证^[1]。高温熔盐中使用 的参比电极应具备稳定性、耐用性、可逆性、重现性 和快速响应等特点^[2]。高温氯化物熔盐中使用的 参比主要有准参比(Pt 丝或石墨棒等)、Cl⁻/Cl₂ 及 Ag/AgCl 电极^[3]等。其中,Ag/AgCl 参比电极具 有结构简单、稳定性和重现性及可逆性良好等特 点,因此广泛应用于氯化物熔盐电解中。

常用 Ag/AgCl 参比电极有石英纤维隔膜的 液体-液体连接及玻璃或陶瓷为隔膜的液体-固体 相连的两类参比电极。第一类 Ag/AgCl 电极存 在液相相互扩散不易控制及接界电位不恒定等缺 点^[4],因此目前主要使用第二类。该类电极改进 的关键为隔膜的选择^[5]。在高温氯化物熔盐体系 中可用的隔膜有 Pyrex 玻璃^[6]、石英^[7]、刚玉^[4] 等。石英和刚玉隔膜于温度较低时的电阻较 大^[7],较少用于 LiCl-KCl 熔盐;而 Pyrex 和莫来 石隔膜在 LiCl-KCl 共晶熔盐研究中应用广泛。

Pyrex 玻璃隔膜虽然具有较好的稳定性、再 现性及可逆性等特点^[6],但存在强度低、易碎等缺 点;莫来石(3Al₂O₃•2SiO₂)晶体结构中由于 Al³⁺ 部分取代 Si⁴⁺,因此产生了氧空位以平衡电荷^[8], 同时莫来石具有热膨胀系数低、耐高温、耐腐蚀、 机械强度高、抗热震性好等优点^[9],因此以莫来石 为隔膜 Ag/AgCl参比电极更适合用于熔盐电解 干法后处理的研究。然而,有关莫来石隔膜 Ag/ AgCl参比电极的研究报道较少^[10]。本工作以莫 来石为隔膜,制备用于高温氯化物(LiCl-KCl)熔 盐体系的封闭式 Ag/AgCl参比电极。采用 LCR 法 测定不同温度条件下莫来石隔膜的电阻,采用电化 学方法研究参比电极的稳定性、重复使用性及平行 性,研究电流对参比电极可逆性的影响。

- 1 实验部分
- 1.1 试剂和仪器

莫来石管(HB, \$6 mm×4 mm×500 mm)购

于日本 Nikkato 株式合作社,成分为 3Al₂O₃ • 2SiO₂;盐酸、丙酮、KCl(优级纯,纯度 99.8%)、AgCl(分析纯,纯度 99.5%),国药集团化学试剂 有限公司;LiCl(纯度 99.0%),上海中锂有限公司;无水 LaCl₃(纯度 99.9%)、Ag 丝(1 mm,纯度 99.99%)、Pt 丝(1 mm,纯度 99.99%),Alfa-aesar (中国)有限公司。

XD-2型X射线衍射仪(XRD),北京普析通 用仪器有限公司(CuK α , λ =1.54 nm);Vega3型 扫描电镜(SEM),捷克Tescan公司;XFlash 6130 型色散能谱(EDS),德国Bruker公司;Reference 3000电化学工作站(含Echem分析软件),美国 Gamry公司。

1.2 莫来石参比电极的制作

莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的基本结构 示于图 1。所有实验除 XRD、SEM& EDS 外均于 手套箱(H₂O和 O₂ 的体积分数小于 1×10^{-5})中 完成。将烘干后的 LiCl-KCl 共晶熔盐熔融于 -2.3 V(参比电极为 Ag/AgCl(摩尔分数为 2.0%)/ Pyrex玻璃)恒电位预电解后至电流小于 2 mA 后 加入一定量的 AgCl 固体粉末并搅拌均匀,冷却 后磨至粉末状,装入棕色细口瓶中,密封保存备 用,其中 AgCl 的摩尔分数(x(AgCl))分别为 0.5%、1.0%、2.0%和 4.0%。

参比电极的制作过程:将约 1.0 g 制备的 LiCl-KCl-AgCl(x(AgCl) = 0.5%、1.0%、2.0%



图 1 莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的结构示意图 Fig. 1 Schematic structure of mullite Ag/AgCl reference electrode

和 4.0%)加入一端封口的莫来石管中,插入一端 用陶瓷胶固定石英帽的 Ag 丝(1 mm),熔盐融化 后插入管底部,使用高温陶瓷胶将陶瓷管和石英 帽粘成一体即可完成。

1.3 隔膜电阻的测量

在实验温度范围内测定隔膜的电阻可了解参 比电极的导通性能。隔膜电阻的测量示于图 2。 如图 2 所示,测定装置主要由 LCR 电桥、参比电 极和钼丝组成。采用 LCR 电桥(*L* 为电感,*C* 为 电容,*R* 为电阻)法测定了隔膜的电阻,即整个电 路的交流阻抗 *Z*:

$$Z = R + X_L + X_C \tag{1}$$

 R_X_L 和 X_c 分别为测量电路的总电阻、感抗和容抗,其中 R_1

$$R = R_{\rm m} + R_{\rm p} + R_{\rm v} \tag{2}$$

*R*_m、*R*_p和*R*、分别为电解质的电阻、极化电阻和 连接导体的电阻。高温熔盐电解质的电阻较小, 基本可忽略;实验中采用高频小振幅的正弦波信 号,降低了任何电极反应带来的影响,使*R*_p可忽 略,因此测得的总电阻*R*=*R*、,忽略导线和电极的 电阻,测得值即为隔膜的电阻。



图 2 参比电极隔膜电阻测定装置示意图 Fig. 2 Schematic drawings of membrane resistance measurement device

2 结果与讨论

2.1 电阻的测量

根据电解精炼的操作温度,测定了 LiCl-KCl 共晶熔盐体系中莫来石参比电极在 700~920 K 的电阻。去除两个边界温度时的实验数据,温度 由 751 K 升高至 845 K 时,莫来石隔膜的电阻由 约 7.82 kΩ 降至 1.22 kΩ,参比电极的电阻逐渐 减小,表明隔膜为离子导通。根据隔膜在熔盐中 的离子电导与温度的关系^[3]:

$$\sigma T = A \exp(-E/(kT)) \tag{3}$$

经变换得到线性关系式为:

$$\ln(T/R_{\rm w}) = \ln A - E/(kT) \tag{4}$$

式中: σ 为参比电极的电导(σ =1/ R_w), R_w 为参比电极的电阻,A为指前因子,E为活化能,k为玻尔兹曼常数。由图 3 可知, $\ln(T/R_w)$ 与 1/T成线性关系,表明隔膜在熔盐中具有良好的离子导通性。



图 3 Ag/AgCl参比电极中 莫来石隔膜电阻与 1/T 的关系



2.2 稳定性

2.2.1 开路电位法(OCP法) 将两根组成相同 的参比电极组成电池(A):Ag/AgCl-LiCl-KCl/莫 来石/LiCl-KCl/莫来石/AgCl-LiCl-KCl/Ag,其 中AgCl摩尔分数为0.5%、1.0%和2.0%,采用 开路计时电位法分别测定电池的电动势,结果示 于图 4。AgCl摩尔分数为0.5%和1.0%时,参 比电极组成电池的电动势变化较大,30 h内变化 ±5 mV。这是由于当参比电极中AgCl含量较



低时,少量的 O^{2-} 会与 AgCl 反应生成 Ag₂O, AgCl 含量降低使电位发生变化,从而影响参比电 极的稳定性。AgCl 摩尔分数为 2.0% 时电池的 电动势在 40 h 内仅在±2 mV 内变化,表现出良 好的稳定性,表明随着 AgCl 含量的增大,电位的 波动愈小。当 AgCl 摩尔分数为 4.0% 时,参比电 极较 AgCl 摩尔分数为 0.5% 和 1.0% 时稳定, 22 h内仅在±4 mV 内变化,但后期变化较大。这 是由于 AgCl 浓度较高时,AgCl 会腐蚀 Ag,并且 高温条件下易发生分解反应的影响。因此,采用 x(AgCl) = 2.0% 为参比电极中 AgCl 的最佳 浓度。

2.2.2 循环伏安法 以1 mm的 Mo 丝为工作 电极、以自制 Ag/AgCl 为参比电极、以石墨棒 (4 mm)为对电极的三电极体系测定 LaCl₃于 LiCl-KCl 熔盐中的 CV 曲线,隔 3 h测定一次,以 测定参比电极的稳定性。循环伏安曲线测试结果 示于图 5。如图 5 所示,随着时间从 0 h 延长至 42 h时,LaCl₃ 的阴极峰电位基本不变,平均值为 -2.214 V,电位标准偏差值为0.001 5 V,阴极峰 电位相对标准偏差为 0.07%(n=8),表明参比电 极具有良好的稳定性。





Fig. 5 Cyclic voltammograms of LiCl-KCl-LaCl $_3$ on Mo electrode at different time

2.3 重复使用性

参比电极的重复使用性是不同时间实验可比 性的保证。第一次使用后的两支参比电极(AgCl 摩尔分数为2.0%)再次放入熔盐中测定电动势, 重复3次,结果示于图6,如图6所示,使用后的 参比电极 3 次测定中电位变化较小,电动势仅在 ±5 mV范围内波动,表明参比电极具有良好的重 复使用性能。同时总的使用时间为 100 h 之内,电 动势仅变化±5 mV,表明电极具有良好的稳定性。



Fig. 6 Reproductively of mullite Ag/AgCl electrode

2.4 平行性

采用相同方法制备6支 AgCl 摩尔分数为 2.0%Ag/AgCl/莫来石参比电极组成电池(A), 测定电池的开路电路,得到结果列于表1。由表1 可知,所制作的参比电极具有较好的平行性,电位 差在±5 mV内。这是由于采用两支结构和 AgCl含量相同的参比电极,两者的液界电势可以 抵消,从而使参比电极的个体差异小。

表 1 莫来石 Ag/AgCl 参比电极的平行性 Table 1 Parallelism of mullite Ag/AgCl reference electrode

编号	电位差/mV	编号	电位差/mV
1和2	2.5	1和5	3.6
1和3	-1.3	1和6	-2.1
1和4	1.8		

2.5 可逆性

以自制的电极为工作电极、以 Pt 为参比电极 并以石墨棒为对电极研究了 Ag/AgCl 电极的可 逆性。分别施加一5 mA 和 5 mA 的阴阳极极化 电流 5 s 后断开电流,观察电位恢复情况,结果示 于图 7。由图 7 可知,施加电流后,极化曲线于 15 s后恢复平衡,阴阳极化曲线重合,表明在施加 较大极化电势时,参比电极仍可恢复至初始电位, 表现出优异的电流可逆性。



3 结 论

以耐高温、耐腐蚀和机械强度高的莫来石作 为隔膜,制备了用于高温 LiCl-KCl 共晶熔盐中的 Ag/AgCl 参比电极。结果表明:莫来石隔膜是由 离子导通的,温度由 751 K 升高至 845 K 时,莫来 石的电阻由约为 7.82 kΩ 降至 1.22 kΩ;AgCl 的 摩尔分数为 2.0%时,参比电极连续使用 40 h 时 电位差仅变化±2 mV;至少可使用 4 次,100 h 内 电位偏差小于±5 mV;参比电极之间偏差小于 ±5 mV;±5 mA 电流极化 5 s 后参比电极可于 15 s内恢复至平衡电位。综上所述,以莫来石为 隔膜的参比电极具有良好的稳定性、重复使用性、 平行性及可逆性,可用于 LiCl-KCl 共晶熔盐中离 子的电化学行为电解精炼及腐蚀等研究中。

参考文献:

- [1] 牛焱,张鉴清,吴维.用于高温熔盐的参比电极[J]. 中国腐蚀与防护学报,1990(3):221-227.
- [2] Kontoyannis C G. Pyrolytic boron nitride coated graphite as a container of reference electrodes for molten fluorides[J]. Electrochim Acta, 1995, 40 (15): 2547-2551.
- [3] Gao P, Jin X, Wang D, et al. A quartz sealed Ag/ AgCl reference electrode for CaCl₂ based molten salts[J]. J Electroanal Chem, 2005, 579(2): 321-328.
- [4] 马樟源,徐之强,李裕发,等.高温熔盐中使用的陶 瓷隔膜银-氯化银参比电极[J].中国腐蚀与防护学 报,1982(3):47-54.
- [5] Wang H, Siambun N J, Yu L, et al. A robust alumina membrane reference electrode for high temperature molten salts[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(9): H740-H746.
- [6] Shirai O, Nagai T, Uehara A, et al. Electrochemical properties of the AgCl | Ag and other reference electrodes in the LiCl-KCl eutectic melts[J]. J Alloys Compd, 2008, 456(1-2): 498-502.
- Park Y, Jung Y, Min S, et al. A quartz tube based Ag/AgCl reference electrode with a tungsten tip junction for an electrochemical study in molten salts[J]. Bull Korean Chem Soc, 2009, 30(1): 133.
- [8] 张桂敏.莫来石的低温合成与透波性能研究[D].武 汉:武汉理工大学,2010.
- [9] 邢净,李金洪,魏尊莉.Y₂O₃ 对高铝粉煤灰合成莫 来石的影响[J]. 硅酸盐通报,2007(2):291-295, 315.
- [10] Takenaka T, Umehara M, Araki D, et al. Anodic reactions on some materials in LiCl-KCl melt[J]. ECS Transactions, 2013, 50(11): 127-134.