

用于高温 NaCl-KCl 熔盐体系莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的性能研究

张磊, 何辉, 程仲平, 林如山, 肖益群

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 制备了用于高温 NaCl-KCl 熔盐体系的莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极, 并研究了该参比电极的性能。结果表明, 初次于 830 °C NaCl-KCl 熔盐体系中使用参比电极的活化时间为 2 h。在 780~880 °C 范围内, 实验所得电位差值与计算值的偏差在 ± 3 mV 以内, 温度与电位差呈线性关系 ($r^2=0.999$)。 ± 10 mA 电流极化 10 s 后电极电势可于 10 min 内恢复平衡。以上结果表明, 莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极具有良好的稳定性、平行性和重现性, 可用于高温 NaCl-KCl 熔盐体系的电化学行为研究。

关键词: 氯化物熔盐; 莫来石隔膜; Ag/AgCl 参比电极

中图分类号: TL214.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2021)04-0318-05

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2020002

Application of Mullite Membrane Ag/AgCl Reference Electrode Used in High Temperature Chloride Molten Salt

ZHANG Lei, HE Hui, CHENG Zhong-ping, LIN Ru-shan, XIAO Yi-qun

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

Abstract: The mullite membrane Ag/AgCl reference electrode employed for the high-temperature NaCl-KCl molten salt was prepared, and its performance were comprehensively evaluated. The results show that the initial activation time of mullite membrane Ag/AgCl reference electrode in 830 °C NaCl-KCl molten salt system is about 2 h. In the range of 780-880 °C, the difference between the actual measured voltage value and the calculated value is within ± 3 mV. The linear fitting of potential difference and temperature was studied and the value of r^2 is 0.999. The potential can obtain equilibrium within 10 min after polarization at ± 10 mA for 10 s. The reference electrode with advantages of good stability, parallelism and reproducibility can be used to investigate the electrochemical behavior of chloride molten salt system.

Key words: chloride molten salt; mullite membrane; Ag/AgCl reference electrode

NaCl-KCl 熔盐具有初晶温度高^[1]、挥发小、价格低廉等优点, 可作为难熔金属(钨、钼等)、稀

土金属(铀^[2]等)和锕系金属(铀^[3]、钚^[4]等)等的电解、萃取纯化^[5]的体系。掌握 NaCl-KCl 熔盐

体系中元素的电化学行为是开展电解研究的必要条件之一,而稳定可靠的参比电极是熔盐电化学研究的前提^[6]。

NaCl-KCl 熔盐体系中使用的参比电极有准参比电极^[7]、 Cl^-/Cl_2 参比电极以及 Ag/AgCl 参比电极^[8],其中 Ag/AgCl 参比电极由于结构简单、可逆性良好,广泛地应用于高温熔盐电化学研究^[9]。由于 Ag/Ag⁺ 电对是可逆的,因此隔膜材料的选择对参比电极的性能起着至关重要的作用。目前,隔膜材料有高硅硼玻璃^[10]、石英^[11]、刚玉^[4]和莫来石^[6,12-13]等。其中,高硅硼玻璃由于软化点低,不适合 NaCl-KCl 熔盐体系;石英隔膜在 850 °C 以上时,电阻率仍然很大,致使石英参比电极在 900 °C 时仍有瞬时的电位波动现象^[14];而刚玉材料由于电阻较大^[15],需打磨至较薄或制成多孔陶瓷,工艺复杂。莫来石隔膜具有电阻小^[6]、结构稳定、抗热震性好和抗化学侵蚀性强等^[16]优点,已用于低温 LiCl 熔盐体系^[6,12-13],但在高温 NaCl-KCl 熔盐体系中的应用未见报道。

本研究拟采用莫来石作为 NaCl-KCl 熔盐体系中 Ag/AgCl 参比电极的隔膜,考察活化时间、温度、极化电流对参比电极稳定性的影响,并研究参比电极的平行性及重复使用性能等。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯化钠、氯化钾(分析纯),AgCl(纯度 99.5%),上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠(纯度 99.999%),氯化钾(纯度 99.99%),上海阿拉丁试剂有限公司;Ag 丝(直径 1 mm,纯度 99.99%),Alfa-alser(天津)有限公司;莫来石,6×4 HB,日本 Nikkato 株式会社;刚玉坩埚,订制,巩义市颖辉高铝瓷厂;高纯液氯(纯度 99.999%),北京氩禾玉商贸有限公司。

Satorius BSA224S 电子天平,精度 0.000 1 g,德国赛多利斯集团;Gamry Reference 5000 电化学工作站,美国 Gamry 公司。

1.2 实验装置

参比电极性能评价实验装置示于图 1。如图 1 所示,该装置主要由密封手套箱、氯气循环净化系统、加热系统、冷却水循环系统、坩埚炉和尾气处理系统等部分组成。

1.3 参比电极制备

熔盐纯化:将一定量的 NaCl 和 KCl 熔盐分

别置于电阻炉中,升温至 300 °C 以除去水分和易挥发杂质。按摩尔比 1:1 将 NaCl 和 KCl 混合均匀,升温至 750 °C 待熔盐熔融后通入 HCl 气体 30 min,随后通入高纯氯气以除去残留的 HCl,将混合熔盐转至陶瓷盘中,冷却后收集备用。

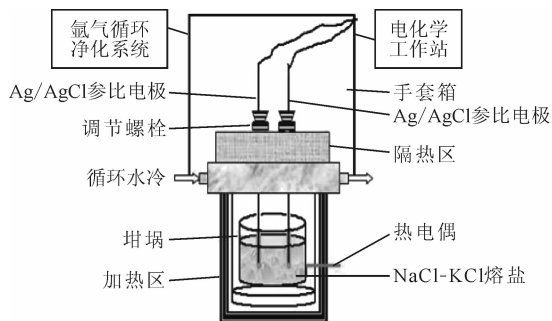


图 1 参比电极性能评价实验装置示意图

Fig. 1 Experimental setup for performance evaluation of mullite membrane Ag/AgCl reference electrode

内参比盐制备:将纯化后的 NaCl-KCl 混合熔盐转移至氯气气氛手套箱内,按实验所需比例称取 AgCl 粉末与之混合。添加比例根据文献调研^[12-13]及前期实验确定,参比电极内部 AgCl 的摩尔分数控制在 1%~2%。在刚玉坩埚内将熔盐混合均匀,设定温度为 750 °C,使熔盐熔化并恒温维持 1 h,随后自然冷却,并将熔盐磨碎后收集备用。

参比电极制备:莫来石管(内径 4 mm)底部稍作打磨,将 1.0 g 参比盐粉末加入莫来石管内部。随后将直径 1 mm 的 Ag 丝插入莫来石管。将莫来石管置于炉膛内加热,待熔盐融化后将 Ag 丝插入底部,顶部采用高温陶瓷胶密封,干燥后即可使用。莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的底部示于图 2。

1.4 参比电极性能研究

高温熔盐体系对参比电极的要求主要包括:在实验条件下具备良好的可逆性,可以长时间稳定工作,不同批次制备的电极平行性良好。据此要求,参比电极的性能研究主要包括活化时间、可逆性、耐极化性、稳定性、平行性和重现性几方面。

2 结果和讨论

2.1 活化时间

参比电极在第一次使用时需要经过活化步骤,活化过程中电位变化较大,完成活化后即可使

电位趋于稳定。活化时间的长短与所选择的隔膜材质、隔膜的厚度以及实验所选择的温度有直接关系。实验采用不同批次制备的两根莫来石隔膜 Ag/AgCl(2%,摩尔分数,下同)参比电极分别作为工作电极和对电极,在工艺条件(NaCl-KCl 熔盐体系,温度 830 ℃)下测定电极电位稳定所需要的时间,结果示于图 3。由图 3 可见,该参比电极经过 2 h 活化,电位趋于稳定。

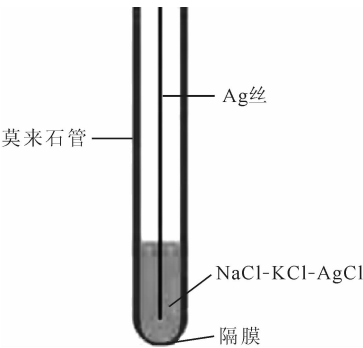


图 2 莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极底部示意图
Fig. 2 Schematic diagram of bottom of mullite membrane Ag/AgCl reference electrode

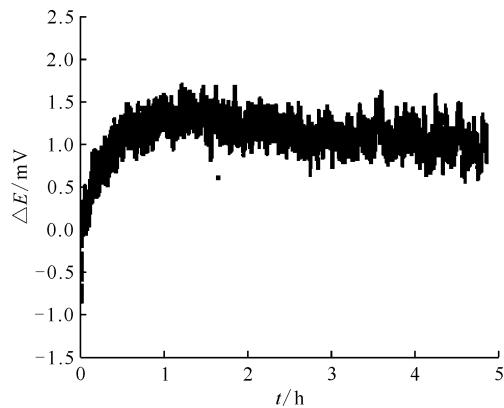


图 3 NaCl-KCl 熔盐体系 830 ℃ 时 Ag/AgCl(2%)参比电极的活化时间
Fig. 3 Activation time of mullite membrane Ag/AgCl(2%) reference electrode in NaCl-KCl molten salt at 830 ℃

2.2 温度对电极可逆性影响

以莫来石为隔膜,制备两根 AgCl 浓度不同的参比电极,置于 NaCl-KCl 熔盐体系中,组成如下电池:

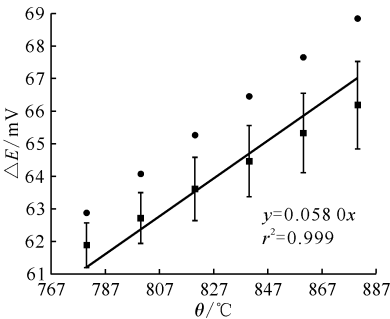
Ag|AgCl(1%),NaCl-KCl(99%)||莫来石|NaCl-KCl|莫来石||AgCl(2%),NaCl-KCl(98%)|Ag
根据能斯特方程,可将上述浓差电池的电位

表示为:
$$E = (RT/F)\ln[(\gamma_1c_1)/(\gamma_2c_2)]$$
其中: E 为电极电势,V; T 为热力学温度,K; R 为摩尔气体常数,8.314 J/(K·mol); F 为法拉第常数,96.487 kJ/(V·mol); γ 为活度系数; c 为离子浓度,mol/L。

实验过程中所选用的 AgCl 的摩尔分数小于等于 2%,可近似认为活度系数相等,即 $\gamma_1 = \gamma_2$,上述方程可表示为:

$$E = (RT/F)\ln(0.02/0.01) = 0.693RT/F$$

通过开路电位法分别测定了两电极在 780~880 ℃ 范围内 NaCl-KCl 熔盐体系中的电位差(ΔE),结果示于图 4。由图 4 可看出,随着温度的升高,测量值与计算值的偏差增大,但总体偏差较小(3 mV 以内)。电池的温度系数通过曲线的斜率可求得,为 0.058 0 mV/℃,通过公式计算可得温度系数为 0.059 7 mV/℃,可见测量值与计算值相差不大。将所得的数据点拟合为直线,得到 $r^2=0.999$,表明 ΔE 与温度(θ)具有非常高的线性相关性。上述结果表明,在 780~880 ℃ 范围内该参比电极满足能斯特方程,可逆性好,膜电位较小。



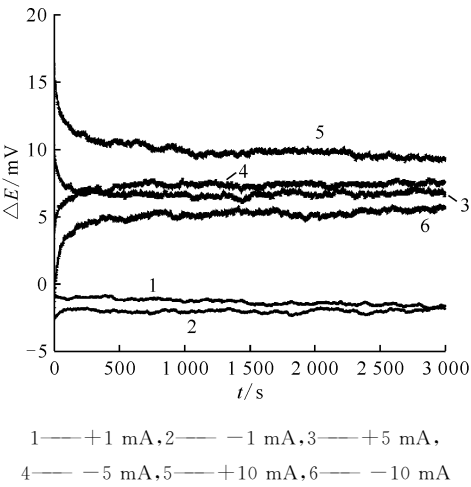
■——测量值,●——计算值,直线—— ΔE 拟合直线
图 4 莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极电位差与温度的关系
Fig. 4 Relationship of mullite membrane Ag/AgCl reference electrode potential with temperature

2.3 耐极化性能

参比电极的极化是由于微小的电流通过参比电极后引起的电位变化。在进行电化学实验时,所使用的参比电极需要具备良好的耐极化性能,在电流通过参比电极后需要在短时间内恢复至平衡状态。为了进行实验条件下耐极化性能的测试,制备两根相同 AgCl 浓度的参比电极组成电池:

Ag|AgCl(2%),NaCl-KCl(98%)||莫来石|NaCl-KCl|莫来石||AgCl(2%),NaCl-KCl(98%)|Ag

在 830 ℃ 条件下,依次设置电流 ±1 mA、±5 mA和±10 mA 分别进行极化,极化时间设置为 10 s,随后分别进行电位的测定,结果示于图 5。由图 5 可知,极化后电位发生明显变化,随后逐渐恢复至平衡电位,恢复时间小于 10 min,表明所制备的参比电极具备良好的耐极化性能。



1——+1 mA,2——-1 mA,3——+5 mA,4——-5 mA,5——+10 mA,6——-10 mA

图 5 莫来石隔膜 Ag/AgCl(2%)参比电极极化可逆性测试

Fig. 5 Polarization reversibility test of mullite membrane Ag/AgCl(2%) reference electrode

2.4 稳定性

参比电极长时间稳定性对电化学测量至关重要,进行工艺条件实验时,作为基准的参比电极必须保证实验周期内电位变化尽可能小,因此需对电极的长期稳定性进行评价。通过开路电位法研究了 830 ℃ 时 NaCl-KCl 熔盐体系中两根莫来石

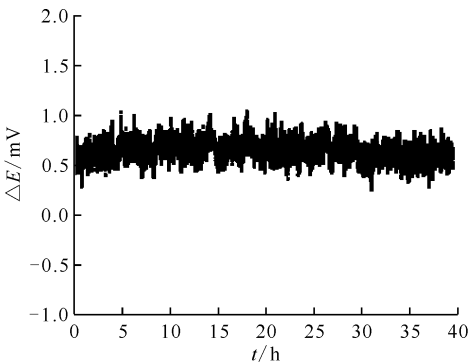


图 6 830 ℃ 下 NaCl-KCl 熔盐中莫来石隔膜 Ag/AgCl(2%)参比电极电位差随时间的变化

Fig. 6 Changes of potential difference with time for two mullite membrane Ag/AgCl(2%) reference electrodes in NaCl-KCl molten salt at 830 ℃

隔膜 Ag/AgCl(2%)参比电极长时间测定电位的变化情况,结果示于图 6。如图 6 所示,在测量周期内,电位差有微小变化,但总体趋势维持稳定,变化幅度小于 1 mV,说明所制备的参比电极具备良好的稳定性,可满足实验周期内的测量要求。

2.5 平行性

采用相同工艺制备的参比电极必须保证不同时间、不同批次制备的电极具有良好的平行性,不同参比电极测量得到的电化学数据才具有可比性。通过多次制备的参比电极两两组合、测定电位差的方式来评判平行性。选取不同批次制备的 10 支参比电极两两随机组合,测定两电极电位差,结果列于表 1。由表 1 可知所制备的参比电极电位差小于 3 mV,说明不同批次制备的参比电极平行性良好,该制备方法稳定可靠。

表 1 莫来石隔膜 Ag/AgCl(2%)参比电极的平行性

Table 1 Parallelism of mullite membrane Ag/AgCl(2%) reference electrode

参比电极	电位差/mV	参比电极	电位差/mV
1 # 和 2 #	2.6×10^{-2}	7 # 和 8 #	0.20
3 # 和 4 #	2.8	9 # 和 10 #	1.2
5 # 和 6 #	0.70		

2.6 重现性

将两根莫来石隔膜 Ag/AgCl(2%)参比电极在 830 ℃ 条件下重复测量 3 次,结果示于图 7。图 7 结果表明,在 3 次测量过程中,两电极间的电位差变化幅度较小,波动范围在 ±2 mV 以内,具备良好的重现性。

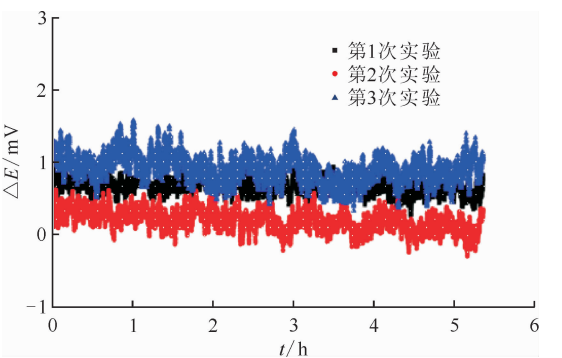


图 7 830 ℃ 下 NaCl-KCl 熔盐中莫来石隔膜 Ag/AgCl(2%)参比电极重现性

Fig. 7 Reproducibility of mullite membrane Ag/AgCl(2%) reference electrode in NaCl-KCl molten salt at 830 ℃

3 结 论

以莫来石为隔膜材料,制备了用于高温 NaCl-KCl 熔盐体系的 Ag/AgCl 参比电极,并对其性能进行评价。在手套箱中制备的莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的活化时间约为 2 h;在 780~880 ℃ 范围内测量,实验所得电位差值与计算值偏差在 ±3 mV 内,电位差与温度拟合曲线为直线, $r^2=0.999$;电极极化后可在 10 min 内恢复平衡。该参比电极的制备工艺简单,具有良好的稳定性、平行性和重现性,可适用于高温 NaCl-KCl 熔盐体系中电化学行为的研究。

参考文献:

[1] Mohammad M B, Cadusch P, Brooks G A, et al. The binary alkali nitrate and chloride phase diagrams: $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3$, $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ and NaCl-KCl [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2018, 49(6): 3580-3593.

[2] 吴延科,李鸿亚,陈义武,等. NaCl-KCl- CeCl_3 熔盐体系电解精炼铈的研究[J]. 中国稀土报:1-8[2020-02-19]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20190530.0903.010.html>.

[3] Serrano K, Taxil P. Electrochemical reduction of trivalent uranium ions in molten chlorides[J]. *J Appl Electrochem*, 1999, 29(4): 497-503.

[4] Lambertin D, Ched'homme S, Bourges G, et al. Plutonium chemical properties in NaCl-KCl and CaCl_2 at 1 073 K[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 341(2-3): 124-130.

[5] Cusick M J. 利用 Al-Mg 合金从废熔盐萃取盐中回收铀和钼[C]//国外核科技文献选编:核科技译丛十周年文集.北京:中国核学会,2014:342-348.

[6] 王有群,林如山,叶国安,等. 高温氯化物熔盐中使

用的 Ag/AgCl 参比电极研究进展[J]. *现代化工*, 2015, 35(3): 21-25.

[7] Kasem B K K, Jones S. Platinum as a reference electrode in electrochemical measurements[J]. *Platinum Metals Review*, 2008, 52(2): 100-106.

[8] 林如山,王有群,何辉,等. 用于熔盐体系的莫来石隔膜 Ag/AgCl 参比电极的性能研究[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(5): 447-451.

[9] Rahul P, Ananthasivan K, Anthonysamy S, et al. Development and electrochemistry of a novel Ag/AgCl reference electrode suitable for mixed chloride-fluoride melts[J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(11): 4276-4280.

[10] 贾艳虹,何辉,林如山,等. 用于熔盐高硅硼玻璃隔膜银/氯化银参比电极研究[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(3): 60-63.

[11] Gao P, Jin X, Wang D, et al. A quartz sealed Ag/AgCl reference electrode for CaCl_2 based molten salts[J]. *J Electroanal Chem*, 2005, 579(2): 321-328.

[12] 程仲平,何辉,林如山,等. 氧化物电还原体系银/氯化银参比电极性能研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(5): 49-52, 96.

[13] Davies K, Li S X. Simplified reference electrode for electrorefining of spent nuclear fuel in high temperature molten salt[C]. *Proceedings of Global 2007 Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems*, Boise, 2007.

[14] 牛焱,张鉴清,吴维斐. 用于高温熔盐的参比电极[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1990, 10(3): 221-227.

[15] 曹凯,沈湘黔,王涛平,等. 溶胶凝胶法制备纳米结构氧化铝陶瓷纤维[J]. *矿冶工程*, 2004, 24(5): 76-79.

[16] 杨正方,徐海洋,谈家琪,等. 莫来石基陶瓷复合材料的力学性能[J]. *硅酸盐学报*, 1989(5): 467-471.