

稀土氧化物 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Dy_2O_3 在 $KCl-LiCl-Li_2O$ 熔盐中的电解

季 男¹, 彭 浩¹, 蒋 锋^{1,2}, 黄 卫^{1,2,*},
朱铁建¹, 余长锋¹, 龚 昱^{1,2}

1. 中国科学院 上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要:采用循环伏安法和计时电位法研究了 Li_2O 在 $KCl-LiCl$ 熔盐中的电化学行为, 并利用卷积伏安法计算了 923 K 下 O^{2-} 在 $KCl-LiCl$ 熔盐中的扩散系数 (D), 得到 $D=0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。以 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Dy_2O_3 为阴极, 在 $KCl-LiCl-Li_2O$ ($w=1\%$) 熔盐中进行电解 (恒电压 3.40 V、电解温度 923 K、电解时间 25 h)。通过 X 射线衍射分析 (XRD), 证实稀土氧化物被部分还原为金属, 并分析了电解过程中可能发生的反应。同时利用 PRS 模型 (该模型可将固态阴极内离子的极限扩散速率与固态氧化物孔隙 P 、金属/氧化物摩尔体积 R 、阴极还原后的体积收缩率 S 等参数关联) 分析了这些稀土氧化物的电解还原模型, 得到 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Dy_2O_3 的最优孔隙率分别为 18.7%、24.2%、30.6%、16.7%, 最短电解时间分别为 133、157、143、119 h, 将这些结果与电解实验结果进行对比, 发现阴极的孔隙率和电解时间均不满足金属氧化物完全被还原的要求, 并给出了相应的解释。

关键词: Li_2O ; $KCl-LiCl$ 熔盐; 电化学行为; 稀土氧化物; 电解还原

中图分类号: TL241.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2022)05-0524-09

doi: 10.7538/hhx.2022.44.05.0524

Electrolysis of Rare Earth Oxides (Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Dy_2O_3) in $KCl-LiCl-Li_2O$ Molten Salt

JI Nan¹, PENG Hao¹, JIANG Feng^{1,2}, HUANG Wei^{1,2,*},
ZHU Tie-jian¹, SHE Chang-feng¹, GONG Yu^{1,2}

1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The electrochemical behavior of Li_2O in $KCl-LiCl$ molten salt has been studied by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. The diffusion coefficient $D=0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ of O^{2-} in $KCl-LiCl$ molten salt at 923 K has been calculated by convolutional voltammetry. Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Dy_2O_3 were used as cathodes to conduct electrolysis in $KCl-LiCl-Li_2O$ ($w=1\%$) molten salt (constant voltage 3.40 V, electrolysis temperature 923 K, electrolysis time 25 h). By XRD analysis, it was confirmed that the rare earth oxides are partially

收稿日期: 2021-05-10; 修订日期: 2021-07-22

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (NSFC 21771188); 中国科学院战略性科技先导专项 (XDA02030000)

* 通信联系人: 黄 卫

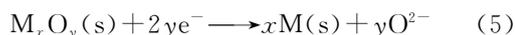
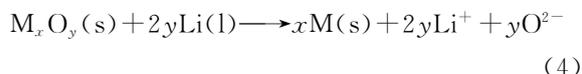
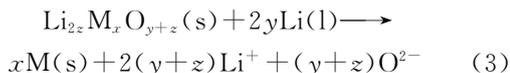
reduced to metals, and the possible reactions during the electrolysis process were analyzed. At the same time, the PRS model was used to analyze the electrolytic reduction models of these rare earth oxides, and the optimal porosity (P_{opt}) of Gd_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Dy_2O_3 are 18.7%, 24.2%, 30.6%, 16.7%, respectively. The minimum electrolysis time of them are 133, 157, 143, and 119 h, respectively, which are compared with the results of the electrolytic experiment, it is found that the porosity and electrolysis time of the cathode do not meet the requirements for complete reduction of metal oxides, and the corresponding explanation is given.

Key words: Li_2O ; $KCl-LiCl$ molten salt; electrochemical behavior; rare earth oxide; electrolytic reduction

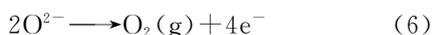
随着世界范围内核能产业的发展,近年来乏燃料的处理问题已经成为影响核电可持续发展的关键因素。我国核电发展相对于其他发达国家起步较晚,导致我国核燃料循环技术还较为落后,所以乏燃料后处理就成为我国核电发展中面临的重要问题之一。目前为止对乏燃料的管理主要有3种燃料循环的方式:(1)一次性通过方式;(2)后处理热堆循环;(3)先进核燃料循环^[1]。前者完全不处理,后者则可以通过对乏燃料的处理来实现核燃料的可持续性。常规的燃料处理有两种方式,即水法和干法处理技术。相对采用水溶液和有机溶剂的水法处理技术,基于高温冶金干法后处理技术(pyroprocessing technology)的优势在于:耐高温和耐辐照;工艺操作流程较易;低风险、放射性废物大大减少和避免了核扩散等。其中,熔盐电解法是目前发展最为广泛的干法技术,它已经成为乏燃料后处理研究中最常见的分离技术方法。然而,熔盐电解法也存在一些尚未解决的问题:(1)所产生的气体对环境存在一定的污染;(2)原料一般为金属的卤化物或一些易于溶解在熔盐中的金属化合物,这些原料获得途径困难且价格昂贵;(3)目前的处理对象主要为金属型乏燃料,而对绝大部分的氧化物乏燃料尚无有效方法^[2]。

2000年剑桥大学的Zheng等在 $CaCl_2$ 熔盐中成功实现了直接将 TiO_2 电解还原为金属Ti,这种电解方法被称为FFC剑桥法(FFC-Cambridge)^[3-4]。FFC剑桥工艺以 $CaCl_2$ 作为电解液,石墨为阳极,在电解温度和电压分别低于金属熔点和熔盐分解电压条件下电解,最终金属氧化物被还原成金属或合金,而 O^{2-} 进入熔盐进而迁移至阳极放电,生成氧气和碳氧化物。这种工艺方法将金属氧化物在熔盐中直接电解还原为金

属单质,并且阳极只产生氧气或者气态的碳氧化物,可以很好解决上述问题。目前FFC剑桥工艺法研究对象所选用的电解液, $CaCl_2$ 熔盐体系最为普遍,也有选择 $CaCl_2-CaO$ ^[5]、 $CaCl_2-NaCl$ 等^[6]体系的。但该类熔盐存在熔点和电解温度过高的问题,过高的使用温度不仅提高了能源和材料成本,且会使得阴极更加紧密,阻碍了氧化物阴极中氧离子的迁移。现在对铀的氧化物电化学还原的研究,选择的电解液大多数为低熔点的 $LiCl-Li_2O$,而不是 $CaCl_2-CaO$ 。因此,选择具有较低熔点的 $LiCl$ 体系熔盐,如 $LiCl-KCl$ 和 $LiCl-KCl-CaCl_2$ 等,同样具有良好的 O^{2-} 溶解度。Hur等^[7]在793 K下的 $LiCl-KCl$ 熔盐中通过添加 Li_2O 成功将 UO_2 还原为金属铀,还原率高达98%。在 $LiCl-KCl-Li_2O$ 电解液中,阴极(氧化物, M_xO_y)可能发生反应(式(1)~(5))^[8-9]。



阳极(石墨电极)可能发生的反应如下(式(6)~(8))^[10]。



近年来,人们对氧化物乏燃料的电化学还原进行了广泛的研究。氧化物乏燃料中不仅含有需要回收的锕系氧化物,还有待分离的裂变产物,如镧系等氧化物,包括钇、镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铪十多种稀土元素^[10-13]。在电解还原过程中,

需要将锕系氧化物还原为金属,而镧系裂变产物氧化物的还原行为会直接影响电解还原产物的组成,进而也影响后续的电解精炼过程和精炼产物的去污效果。因此,需要关注镧系裂变产物氧化物在电解还原过程中的电化学反应。目前在FFC工艺中以低熔点的LiCl-KCl为电解液,将稀土氧化物电解还原为金属单质的方法尚没有开展较多的研究。

本工作拟首先研究LiCl-KCl熔盐中Li₂O的电化学行为,并选取Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃作为阴极,验证它们在LiCl-KCl-Li₂O熔盐中电解还原的可能性。结合X射线衍射分析(XRD)表征手段,分析氧化物电极和电解产物的物相组成及电解过程的反应原理,并利用氧分析仪测试电解产物的氧含量,计算得到相应的电解还原率。最后利用氧化物电解还原的理论模型,计算稀土氧化物电极的最优孔隙率和最短电解时间,并与实验结果进行比较和分析。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

稀土氧化物 Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃, 纯度≥99.9%; 粘结剂聚乙二醇, 化学纯; LiCl, 纯度≥97.0%; KCl, 纯度≥99.5%; Li₂O, 纯度≥99.99%。以上药品均采购于国药集团化学试剂有限公司。Mo丝, 直径 $d=1$ mm, 纯度≥99.99%, 哈尔滨碘钨丝厂; 石墨棒, $d=5.0$ mm, 纯度≥99.99%, 烟台美尔森石墨有限公司。

BJ-15压片机, 天津博君科技有限公司; Autolab PGSTAT 302N 电化学工作站, 瑞士 Metrohm 有限公司; IT6302 直流稳压电源, 艾德克斯; Pore-Master33GT 压汞仪, Quantachrome; X'Pert Pro MPD XRD, 荷兰帕纳科公司; O836 氧成分分析仪, 美国 LECO 公司。

1.2 熔盐的制备和净化

实验所用熔盐由 33.6 g 的 LiCl 和 46.4 g 的 KCl 混合而成。首先, 将 80 g 低共熔点 LiCl-KCl 混合物置于马弗炉中升温至 773 K, 保温 2 h, 再将温度降至 473 K 保温 72 h。实验前, 将干燥后的 LiCl-KCl 熔盐放于刚玉坩埚中, 在 773 K 下, 通过恒电位 -2.0 V(vs Ag/AgCl) 预电解 3 h, 除去熔盐中的杂质离子和残留水分。

1.3 电化学测试

电化学行为测量时采用三电极测量体系, 由

参比电极、工作电极、辅助电极(对电极)组成。参比电极为 Ag/AgCl($\omega=1\%$, 摩尔分数为 0.39%), 内参比盐是 LiCl-KCl。工作电极为惰性 Mo 电极。辅助电极为石墨棒。实验开始前, 采用 SiC 砂纸对惰性 Mo 电极进行打磨抛光, 然后置于稀盐酸中浸泡, 再用丙酮进行超声清洗, 烘干备用。而石墨棒则需经过稀盐酸煮沸和去离子水清洗处理, 并烘干后备用。

电解过程中采用两电极体系, 由工作电极和辅助电极(对电极)组成。辅助电极依然是石墨棒, 工作电极则为稀土氧化物电极。工作电极的制作方法为: 分别称取 1.2 g 的稀土氧化物(Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃) 置于烧杯中, 添加适量的聚乙二醇和去离子水, 混合均匀。烘干后将干料放入玛瑙研钵中充分研磨后置于模具中, 并于压片机 15 MPa 下保压 5 min, 脱模取出生坯。将生坯置于马弗炉中, 高温烧结 7 h。整个升温过程如下: (1) 将温度缓慢升至 573 K 保温 3 h, 目的是将添加剂聚乙二醇分解完全; (2) 从 573 K 缓慢升温至 973 K 保温 7 h; (3) 从 973 K 缓慢降温至室温。将烧结好的胚体用钨丝捆绑固定制成阴极待用, 电极的直径 $d=15$ mm, 厚度 $l=2$ mm。

使用 Autolab PGSTAT 302N 电化学工作站和 Nova 2.1 软件进行电化学反应测试, 包括循环伏安法和计时电位法。使用直流稳压电源进行稀土氧化物电解, 采用恒槽电压法, 电解示意图示于图 1。所有实验均在手套箱内进行(O₂ 和 H₂O 体积分数均小于 1×10^{-6})。

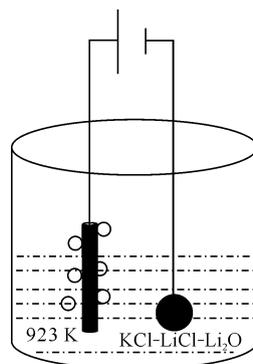


图 1 电解示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis

1.4 表征

烧结的氧化物片体采用压汞仪分析孔隙率, 采用 XRD, 在 40 kV 和 40 mA 下使用 Cu K α 辐

射分析物相组成。电解产物用蒸馏水洗涤, 真空干燥后同样使用 XRD 分析物相组成。采用氧成分分析仪测定电解前后的阴极氧含量。

2 结果与讨论

2.1 $KCl-LiCl-Li_2O$ 熔盐的循环伏安和计时电位曲线

923 K、 $KCl-LiCl$ 熔盐体系中添加 Li_2O ($w=1\%$) 前后在惰性 Mo 电极上的循环伏安曲线(三电极体系: 工作电极、参比电极、对电极) 示于图 2(a)。其中, 虚线是未添加 Li_2O 的空白熔盐, 由图 2(a) 可知: 曲线存在一对氧化还原峰 A/A' , 峰 A 对应熔盐中 $Li(I)$ 的还原($Li^+ + e^- \rightarrow Li$), 还原电位 -2.40 V (vs $Ag/AgCl$); 峰 A' 对应金属 Li 的氧化($Li \rightarrow Li^+ + e^-$), 氧化电位 -2.03 V (vs $Ag/AgCl$); 实线是添加了 1% Li_2O 的 $KCl-LiCl$ 熔盐, 除了氧化还原峰 A/A' 外, 又出现了峰 B/B' 和 C' 。而 Li_2O 在熔盐中是以溶解离子的形态存在, 在 $KCl-LiCl$ 熔盐体系中可以提供 Li^+ 和 O^{2-} [14], 所以, 氧化峰 C' 峰电位为 -0.55 V (vs $Ag/AgCl$), 发生的反应为 $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$ 。因为阴极 Mo 与生成的 O_2 反应形成 MoO_2 , 所以在 -1.71 V (vs $Ag/AgCl$) 处的还原峰 B 和 -1.49 V (vs $Ag/AgCl$) 处的氧化峰 B' 可能对应着 Mo 电极的氧化还原, 所发生的反应分别如式(9)和(10)。



Gonzalez 等 [15] 提到在 923 K 下, $LiCl$ 熔盐体系中以 W 作为阴极添加 Li_2O , 在循环伏安曲线中阴极

和阳极分别发生的电化学反应为 $WO_2 + 4e^- \rightarrow W + 2O^{2-}$ 和 $W + 2O^{2-} \rightarrow WO_2 + 4e^-$ 。这与本实验的结果相似。

相应熔盐体系的计时电位曲线(三电极体系) 示于图 2(b)。由图 2(b) 可以观察到两个明显的电位平台 A 和 B , 它们分别对应 $Li(I)$ 还原为 Li 和 MoO_2 还原为 Mo 的过程。平台 A 和 B 的沉积电位分别为 -2.24 V 和 -1.67 V (vs $Ag/AgCl$), 与对应的循环伏安还原峰电位相吻合。

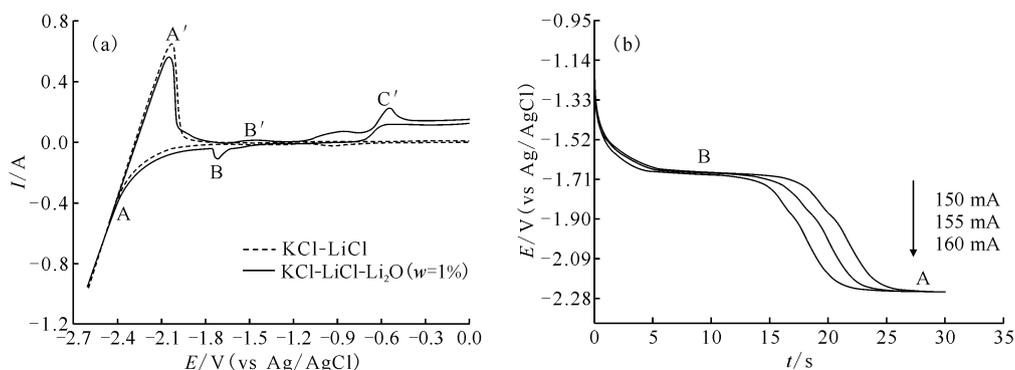
对阳极 O^{2-} 的扩散过程展开进一步研究。图 3(a) 所示为 923 K 下在 $LiCl-KCl-Li_2O$ 熔盐中 $0.0 \sim -1.0$ V 的循环伏安曲线, 发现 C' 所对应的反应是不可逆的。由于图 3(a) 的循环伏安曲线具有比较大的背景电流, 所以直接使用循环伏安法计算 O^{2-} 扩散系数 D 会带来比较大的误差, 因此对循环伏安曲线进行卷积处理。循环伏安数据的半积分结合式(11) 可以获得卷积伏安曲线 [16-18]。

$$m(t) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{I(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (11)$$

显然根据卷积的定义 [19], 电流的半积分值, 就是电流 $I(t)$ 与时间函数 $(\pi t)^{-1/2}$ 的卷积, 所以, 可以将 $m(t)$ 定义为:

$$m(t) = I(t) * (\pi t)^{-1/2} = \frac{1}{\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{I(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (12)$$

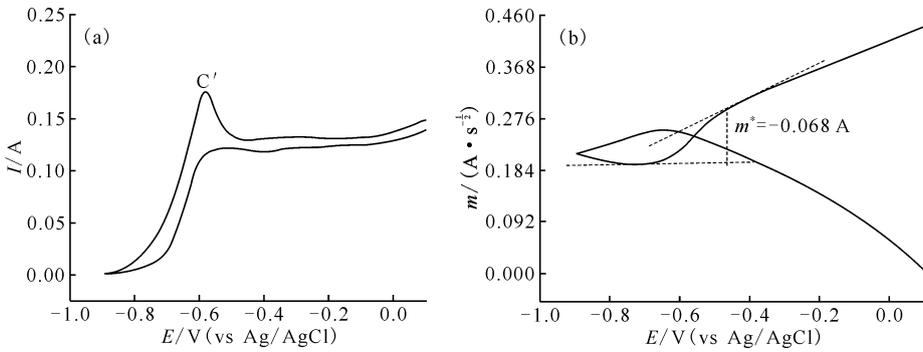
式中: $*$ 为卷积运算符号; $i(t)$ 为循环伏安的电流; $m(t)$ 为半积分电流。通过 O^{2-} 氧化过程中的循环伏安曲线(图 3(a)) 可以获得卷积伏安曲线, 示于图 3(b)。据卷积理论可知 [16], $m(t)$ 达到



923 K, 电极面积 $S_{Mo} = 0.31$ cm^2 , 扫描速率为 0.1 V/s

图 2 $LiCl-KCl$ 熔盐中添加 Li_2O ($w=1\%$) 前后的循环伏安曲线(a) 以及 $LiCl-KCl$ 熔盐中添加 Li_2O (1%) 的计时电位曲线(b)

Fig. 2 Cyclic voltammograms attained in $LiCl-KCl$ molten salt before and after adding Li_2O ($w=1\%$) (a), and chronopotentiograms obtained in $LiCl-KCl$ molten salt added Li_2O ($w=1\%$) (b)



923 K, $S_{M_0} = 0.31 \text{ cm}^2$, 扫描速率为 0.1 V/s

图3 LiCl-KCl-Li₂O熔盐的循环伏安曲线(a)和循环伏安曲线的卷积曲线(b)

Fig. 3 Cyclic voltammograms attained in LiCl-KCl-Li₂O molten salt(a) and convolution curve of cyclic voltammetry curve(b)

极限值 m^* 时, m^* 可以表示为:

$$m^* = -nFS c_0^* D^{1/2} \quad (13)$$

其中: n , 转移电子数; F , 法拉第常数, $96\,500 \text{ C/mol}$; S , 电极面积, cm^2 ; D , 扩散系数, cm^2/s ; c_0^* , O 的原始浓度, mol/cm^3 。

通过图 3(b) 可以获得极限电流 m^* , 并结合式(13)求得扩散系数 D 。经计算 O^{2-} 在 LiCl-KCl 中的扩散系数为 $0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。Sakamura^[20] 提到在 923 K 下, LiCl-KCl 熔盐中 O^{2-} 的扩散系数值要小于 O^{2-} 在 LiCl 熔盐体系中的扩散系数 ($4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), 这与本实验中通过卷积伏安法求得的结果一致。

2.2 Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃ 的电解

采用恒电压法、两电极体系(工作电极、对电极), 在 923 K 的 LiCl-KCl-Li₂O 熔盐中电解稀土氧化物 Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃, 且电解过程中熔盐处于静态。通过 HSC5.0 化学软件结合式(14)分别计算出 Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、

Dy₂O₃、Li₂O、KCl、LiCl 在 923 K 下的吉布斯自由能(ΔG_f)和相应的分解电位(ΔE), 结果列入表 1。从表 1 中各物质的分解电位分析, 将电解实验的槽电压设置为 3.40 V 较为合适。

$$\Delta G_f = nF \Delta E \quad (14)$$

(1) 电解前的 Gd₂O₃ 电极片分析

将 Gd₂O₃ 片烧结前后的样品进行 XRD 分析, 结果示于图 4。由图 4 可知: Gd₂O₃ 烧结前后成分并没有发生改变, 说明烧结温度并不影响稀土氧化物的化学形态。孔隙率测试结果表明, 烧结后的 Gd₂O₃ 电极片孔隙率可以达到 49.9% 。

(2) Gd₂O₃ 电解

以 Gd₂O₃ 片为阴极, 3.40 V 槽电压下电解 25 h 所得到的时间与电流关系曲线示于图 5(a)。由图 5(a) 可知: 电解开始时电流较大, 随后降低, 这是因为在电解初期, 主要反应发生在阴极的表面, 离子传输速率较快。当阴极表面的反应完成后, 内部的传质速率较慢, 电解反应会受物质扩散

表 1 Gd₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Dy₂O₃、Li₂O、KCl 和 LiCl 在 923 K 下的吉布斯自由能和相应的分解电位

Table 1 Gibbs enthalpy of formation and decomposition voltages of chemical compounds Gd₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Dy₂O₃, Li₂O, KCl and LiCl at 923 K

反应式	$\Delta G_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	分解电位/V
$\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Gd}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	1 573. 587	2. 72
$\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Nd}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	1 546. 304	2. 67
$\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Sm}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	1 553. 865	2. 68
$\text{Dy}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow 2\text{Dy}(\text{s}) + 3/2\text{O}_2(\text{g})$	1 588. 456	2. 74
$\text{Li}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Li}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	475. 730	2. 46
$\text{KCl}(\text{s}) \rightarrow \text{K}(\text{s}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	348. 630	3. 61
$\text{LiCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Li}(\text{l}) + 1/2\text{Cl}_2(\text{g})$	333. 710	3. 46

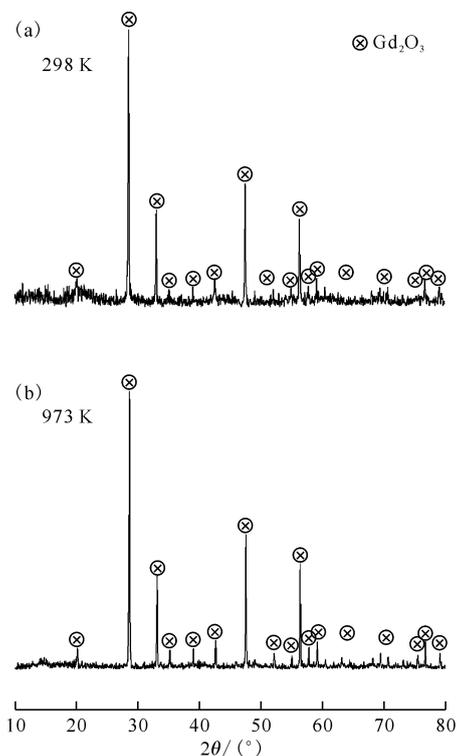


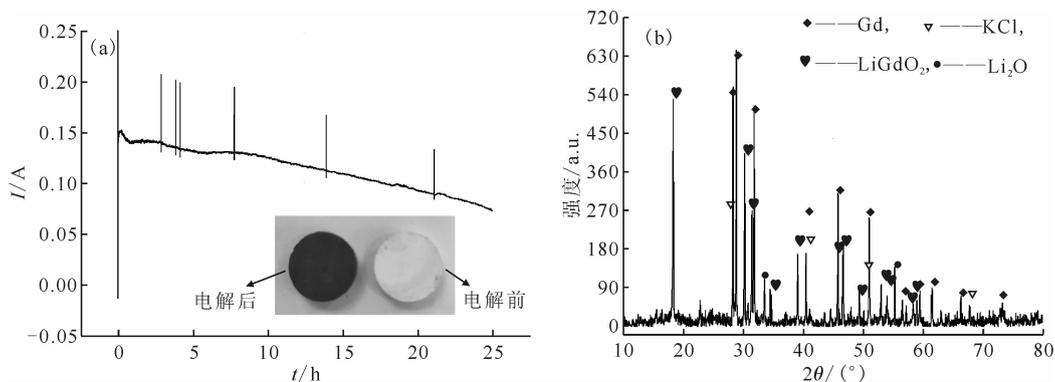
图4 Gd_2O_3 烧结前(a)后(b)的产物 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of Gd_2O_3 products before(a) and after(b) sintering

控制影响, 导致反应速率变慢, 相应的电流也会降低。在反应初期, O^{2-} 浓度足够大, 所以电流较大。随着反应的进行 O^{2-} 的浓度逐渐降低, O^{2-} 的传输受到阻碍导致反应速率变慢, 也导致相应的电流降低, 曲线呈现下降趋势。Xu 等^[6] 在 $CaCl_2-NaCl$ 体系中电解 Nb_2O_5 实验中发现添加 CaO 后的电流值明显大于未添加 CaO 的, 且曲线

较陡峭, 说明当有足够的 O^{2-} 时反应进行很快, O^{2-} 含量逐渐减少时电流明显下降, 最终达到一个平衡状态。这一现象与本实验的结论相似。图 5(a) 中的插图是电解前后阴极照片, 阴极片颜色由白色变成灰黑色, 显示有新物质生成, 但是电解前后阴极的体积几乎没有变化。电解产物的 XRD 图谱示于图 5(b)。由图 5(b) 可知: 有金属 Gd 的生成, 说明 Gd_2O_3 在 $LiCl-KCl-Li_2O$ 熔盐中可以被还原为金属单质。除了金属 Gd 相和少量的盐 (KCl 和 Li_2O) 外, 阴极中还有中间产物 $LiGdO_2$ 的生成。

(3) Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 的电解

对其他镧系元素 Nd 、 Sm 、 Dy 的氧化物, 采用与 Gd_2O_3 相同的电极制作方式和电解条件, 在 $LiCl-KCl-Li_2O$ ($w=1\%$) 熔盐中进行电解。 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 在 923 K 电解 25 h 得到的电流曲线示于图 6(a)、(c)、(e)。从图 6(a)、(c)、(e) 可以发现: 和 Gd_2O_3 的电解过程相似, 均是开始时电流较大, 随后降低; 与 Gd_2O_3 相比, Dy_2O_3 电极的电流变化较为频繁, 可能是电极的导电性或者离子扩散性能随着电解过程发生较大变化。造成这一现象的可能原因是: (1) 由表 1 的数据可知, Dy_2O_3 的理论分解电压较高, 电解难度较大, 表现为还原电流的绝对值最小; (2) Dy_2O_3 的最终还原率较低, 说明电解中产生的金属量较少, 使得电极的导电性较差, 也可能导致了电流的变化频繁。与 Gd_2O_3 相比, Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 的电流曲线变化相对平缓, 这可能是由于 Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 阴极的电解反应速率相对 Gd_2O_3 较慢造成的。从

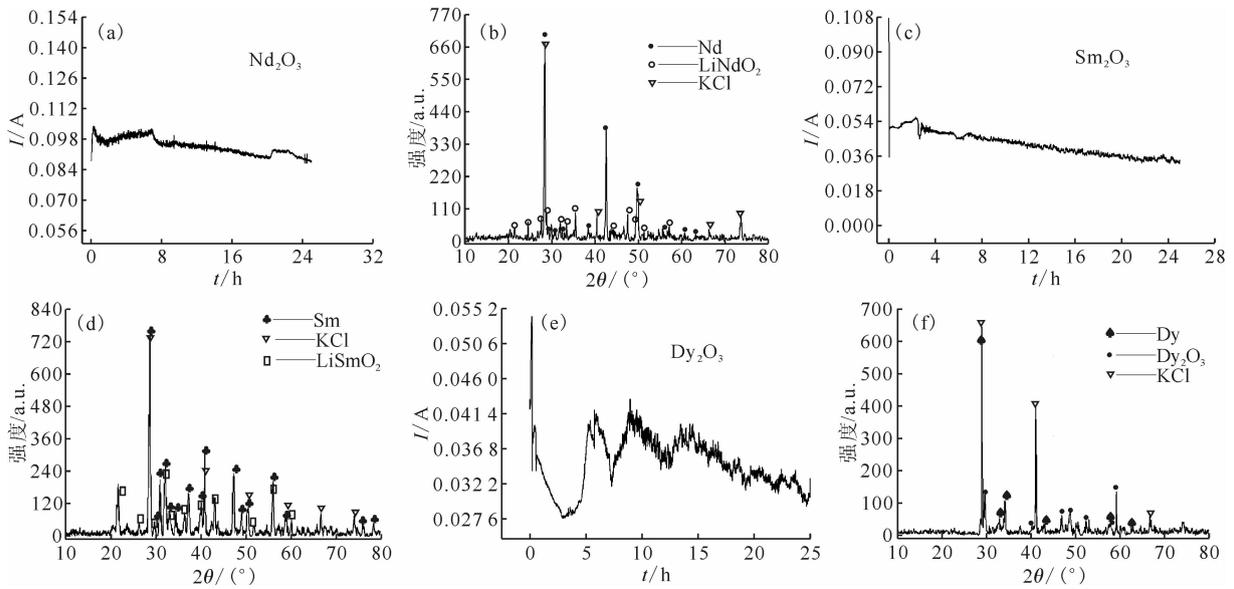


923 K, 槽电压为 3.40 V, 电解时间为 25 h

分图(a)中的插图为电解前后的阴极照片

图5 Gd_2O_3 阴极在 $KCl-LiCl-Li_2O$ ($w=1\%$) 熔盐中的电流-时间曲线(a)和电解产物的 XRD 分析图谱(b)

Fig. 5 Plot of i vs t of Gd_2O_3 cathode(a) and XRD patterns of electrolytic products(b) in $KCl-LiCl-Li_2O$ ($w=1\%$) molten salt



923 K, 槽电压为 3.40 V, 电解时间为 25 h

图 6 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 在 $\text{KCl-LiCl-Li}_2\text{O}$ 熔盐中的

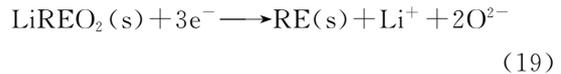
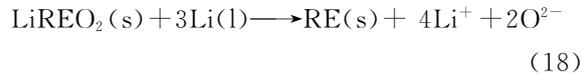
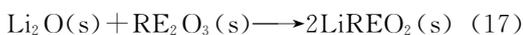
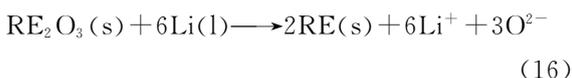
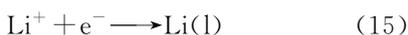
电流-时间关系曲线(a, c, e)和相应电解产物的 XRD 分析图谱(b, d, f)

Fig. 6 Plot of i vs t (a, c, e) of Nd_2O_3 , Sm_2O_3 and Dy_2O_3 and XRD patterns (b, d, f) of electrolytic products in $\text{KCl-LiCl-Li}_2\text{O}$ molten salt of cathode

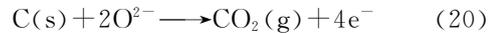
电解电流数值来看, Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 阴极的初始还原电流远低于 Gd_2O_3 阴极, 而它们的最终还原率相差不大(见下文)。电解反应速率较快导致 O^{2-} 的消耗加大, 而 O^{2-} 向电极表面扩散是决定反应速率的关键步骤, 所以 Gd_2O_3 阴极的电流值变化幅度较大, 而 Nd_2O_3 和 Sm_2O_3 阴极的电流相对平缓。Xu 等^[6]的研究中也发现类似现象, 在 $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ 体系中电解 Nb_2O_3 时, 当提供足够浓度的 O^{2-} 时其电解电流值较大, 且能够在较长的时间内保持高位稳定。图 6(b)、(d)、(f) 分别为相应电解产物的 XRD 图谱。从产物的 XRD 谱图中可以发现, 除了夹杂的盐和中间产物外, 均有很明显的金属单质相生成。而 Dy_2O_3 的 XRD 谱图中没有中间产物, 但存在着较多的未电解的 Dy_2O_3 本体, 可能因为 Dy_2O_3 的分解电压相对其它氧化物较高, 所以较难被电解还原。

综合以上分析, 可以推测稀土氧化物 RE_2O_3 (Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3) 在电解过程中可能发生如下反应(式(15)–(20))。

阴极反应:



阳极反应:



将这几种稀土氧化物(Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3) 的电解产物进行氧含量分析, 根据氧化物电极在电解前后的氧含量变化, 计算相应的还原率分别为 43.7%、40.2%、45.6%、30.5%, 得到产物的还原率较低。根据陈华林等^[21]的 PRS 模型, 在理想条件下氧化物阴极的最优孔隙率和最短电解时间计算公式如式(21)、(22)。

$$\text{最优孔隙率 } P_{\text{opt}} = \frac{3R + S - 1}{3R} \times 100\% \quad (21)$$

$$\text{最短电解时间 } t' = \frac{27zm'^2R}{8MD\rho c(1-S)^{2/3}} \quad (22)$$

其中: R 为金属/氧化物的摩尔体积比即 $R = \frac{V_m^*}{V_o^*}$; V_m^* , 金属的摩尔体积; V_o^* , 金属氧化物的摩尔体积, 对于指定金属/氧化物, R 为常数; S 为阴极体积的收缩率, 从图 5(a) 插图发现 Gd_2O_3 电解前后体积几乎没有变化, 而 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 电解前后的体积也没有变化, 所以 $S=0$; M , 氧化物的相对分子质量; ρ , 氧化物的密度; D , O^{2-} 在 KCl -

$LiCl$ 中的扩散系数; c , Li_2O 在 $KCl-LiCl$ 中的平衡浓度,在本次实验中可以假设 c 为 Li_2O 完全溶解在熔盐中的浓度, $c=5.12 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; m' , 单位表观面积负载的氧化物的质量,本实验中稀土氧化物阴极质量为 1.2 g ,直径 $d=15 \text{ mm}$,厚度 $l=2 \text{ mm}$,所以 $m'=0.88 \text{ g/cm}^2$; z ,稀土离子的转移电子数,本实验中 $z=3$ 。根据以上信息,最终可以得到 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 的最优孔隙率及其最短电解时间,结果列入表 2。

表 2 稀土氧化物的摩尔体积比、最优孔隙率和最短电解时间

Table 2 Molar volume ratio, optimum porosity and minimum electrolysis time of rare earth oxides

RE_2O_3	R	$P_{opt}/\%$	$t'/h^{(1)}$
Gd_2O_3	0.41	18.7	133
Nd_2O_3	0.44	24.2	157
Sm_2O_3	0.48	30.6	143
Dy_2O_3	0.40	16.7	119

注:1) $m'=0.88 \text{ g/cm}^2$

据式(22)可以得到当电解反应时间为 25 h , Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 最优孔隙率分别为 18.7% 、 24.2% 、 30.6% 、 16.7% 时对应的 m' 值,进而获得稀土氧化物 (Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3) 还原为金属单质的理论还原率分别为 55.7% 、 55.7% 、 59.1% 、 54.5% ,可以看出本工作的还原率实验值 (43.7% 、 40.2% 、 45.6% 、 30.5%) 明显低于理论还原率。以 Gd_2O_3 为例, Gd_2O_3 阴极片的孔隙率 (49.9%) 远高于最优孔隙率 (18.7%),最后得到的还原率实验值低于理论值,这说明并不是阴极的孔隙率越高,相对应的氧化物还原率就越高。而且本实验中各稀土氧化物的电解时间也远低于其完全电解还原所需的理论最短电解时间 ($119 \sim 157 \text{ h}$)。基于以上原因,所得到的稀土氧化物还原率较低。因此,在后续研究中将采取调节氧化物阴极的孔隙率以及延长电解时间等措施对稀土氧化物的电解还原进行深入研究。

3 结论

通过电化学循环伏安法和计时电位法研究了 923 K 下 Li_2O ($w=1\%$) 在 $KCl-LiCl$ 熔盐中的电化学反应,并计算了 O^{2-} 的扩散系数 (D),得到 $D=$

$0.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; 随后,在 923 K 下的 $KCl-LiCl-Li_2O$ ($w=1\%$) 熔盐中,采用 3.40 V 的恒电压电解 25 h ,可以将稀土氧化物 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 部分还原为相应的金属单质,并计算了相应还原产物的还原率;同时引入 PRS 模型分析稀土氧化物 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 电解还原的最优孔隙率分别为 18.7% 、 24.2% 、 30.6% 、 16.7% ,最短电解时间分别为 133 、 157 、 143 、 119 h 。

以上研究结果为熔盐体系中稀土氧化物直接电解还原的进一步研究提供了理论指导和实验基础。

参考文献:

- [1] 刘学刚. 乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(增): 35-44.
- [2] 杜云峰, 唐浩, 廖俊生. 熔盐电脱氧法还原 UO_2 的研究进展[J]. 稀有金属, 2019, 44: 352-362.
- [3] Zheng C, Derek J F, Tom W F. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407 (6802): 361-364.
- [4] Yang F, Liu Y, Ye J W, et al. Preparation of titanium through the electrochemical reducing Ti_4O_7 in molten calcium chloride[J]. Mater Lett, 2018, 233: 28-30.
- [5] Descallar-Arriesgado R F, Kobayashi N, Kikuchi T, et al. Calciothermic reduction of NiO by molten salt electrolysis of CaO in $CaCl_2$ melt[J]. Electrochim Acta, 2011, 56 (24): 8422-8429.
- [6] Xu Q, Deng L Q, Wu Y, et al. A study of cathode improvement for electro-deoxidation of Nb_2O_5 in a eutectic $CaCl_2-NaCl$ melt at 1073 K [J]. J Alloys Compd, 2005, 396 (1-2): 288-294.
- [7] Hur J M, Hong S S, Lee H. Electrochemical reduction of UO_2 to U in a $LiCl-KCl-Li_2O$ molten salt[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 295 (2): 851-854.
- [8] Jeong S M, Jung J Y, Seo C S, et al. Characteristics of an electrochemical reduction of Ta_2O_5 for the preparation of metallic tantalum in a $LiCl-Li_2O$ molten salt[J]. J Alloys Compd, 2007, 440(1-2): 210-215.
- [9] Yoshiharu S, Masaki K, Tadashi I. Electrochemical reduction of UO_2 in molten $CaCl_2$ or $LiCl$ [J]. J Electrochem Soc, 2006, 153 (3): D31-D39.
- [10] 张生栋, 丁有钱, 杨志红. 我国核化学基础研究现状

- 和展望[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(增刊): 16-24.
- [11] 施玉全, 郭景儒, 黄浩新. 裂变产物分析[M]. 北京: 原子能出版社, 1985: 341-345.
- [12] 林灿生. 裂变产物元素过程化学[M]. 北京: 中国原子能出版社, 2012: 1-16.
- [13] 林灿生. Purex 流程裂变产物元素化学研究[J]. 核科学与工程, 1990, 10(4): 250-261.
- [14] Albert M, Olga T, Vladimir S, et al. Properties of the LiCl-KCl-Li₂O system as operating medium for pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel[J]. J Nucl Mater, 2018, 500: 235-241.
- [15] Gonzalez M, Burak A, Guo S Q, et al. Identification, measurement, and mitigation of key impurities in LiCl-Li₂O used for direct electrolytic reduction of UO₂[J]. J Nucl Mater, 2018, 510: 513-523.
- [16] Grenness M, Oldham K B. Semiintegral electroanalysis-theory and verification[J]. Anal Chem, 1972, 44 (7): 1121-1129.
- [17] Oldham K B. Signal-independent electroanalytical method[J]. Anal Chem, 1972, 44 (1): 196-198.
- [18] Imbeaux J, Savéant J. Convolutive potential sweep voltammetry I: introduction[J]. J Electroanal Chem Interfac, 1973, 44 (2): 169-187.
- [19] 南京工学院数学教研组编. 积分变换[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979: 58.
- [20] Sakamura Y. Effect of alkali and alkaline-earth chloride addition on electrolytic reduction of UO₂ in LiCl salt bath[J]. J Nucl Mater, 2011, 412: 177-183.
- [21] 陈华林, 王志勇, 金先波, 等. 固态氧化物阴极过程的离子扩散模型及其 Ta₂O₅ 熔盐电解验证[J]. 电化学, 2014, 20(3): 266-271.