

# La<sup>3+</sup> 在 LiCl-KCl 熔盐中 E-pO<sup>2-</sup> 的稳定性相图

许恒斌, 王长水, 张 凯, 杨明帅, 晏太红\*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

**摘要:** 主要研究了 723~813 K 下 LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐体系中 La<sup>3+</sup> 在惰性 W 电极上的电化学行为。在惰性 W 电极上 La<sup>3+</sup> 约在 -2.04 V(vs. Ag/AgCl) 被还原, 该反应是一步三电子转移的过程。在 LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐体系中利用开路计时电位计算 La<sup>3+</sup>/La 在 W 电极上的氧化还原电位、形成 LaCl<sub>3</sub> 吉布斯自由能以及 La<sup>3+</sup> 活度系数。采用电位滴定法研究 LaCl<sub>3</sub> 与氧化物离子的反应, 滴定曲线表明氧化物的沉淀为 LaOCl。根据实验得到的表观电极电位、活度系数和相关的热力学数据, 绘制了 La-O 稳定性相图。E-pO<sup>2-</sup> 稳定相图显示 La<sup>3+</sup> 在 723 K 和较高 O<sup>2-</sup> 的浓度范围内稳定存在的化合物为 LaOCl。

**关键词:** LiCl-KCl; E-pO<sup>2-</sup>; 电位滴定; 热力学性质

**中图分类号:** TL241.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2023)03-0209-07

**doi:** 10.7538/hhx.2023.45.03.0209

## E-pO<sup>2-</sup> Stability Phase Diagram of La<sup>3+</sup> in LiCl-KCl Molten Salt

XU Heng-bin, WANG Chang-shui, ZHANG Kai, YANG Ming-shuai, YAN Tai-hong\*

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

**Abstract:** This work concerns the electrochemical behaviors of La<sup>3+</sup> on W electrodes in the LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> molten salt at 723-813 K. The results show that La<sup>3+</sup> is reduced at about -2.04 V(vs. Ag/AgCl) on inert W electrode, which is a one-step three-electron transfer process. The redox potential, Gibbs free energy and activity coefficient of La<sup>3+</sup>/La are calculated by open circuit chronopotentiometry on W electrode in LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> molten salt. Potentiometric titration was used to study the reaction of lanthanum chloride with oxide ions. The titration curve shows that the precipitate of oxide is LaOCl. According to the experimental apparent electrode potential, activity coefficient and relevant thermodynamic data, the phase diagram of La-O stability was drawn. The stable phase diagram of E-pO<sup>2-</sup> shows that LaOCl is the most stable compound in the range of higher O<sup>2-</sup> concentration at 723 K.

**Key words:** LiCl-KCl; E-pO<sup>2-</sup>; potentiometric titration; thermodynamic properties

随着核电的不断发展,产生的乏燃料越来越多,而乏燃料的处理已经成为一个棘手的问题<sup>[1]</sup>。过去的数十年里,许多国家均开展了大量的研究。

乏燃料后处理过程中一方面要充分考虑最大限度地回收利用裂变材料铀和钚,另一方面要尽可能地从裂变产物中分离出长寿命的放射性核素,减

少需要地质处置的高放废物流量。电解精炼和共沉积方法是乏燃料后处理有前景的技术,通过电解精炼和共沉积方法可以将锕系元素与裂变产物分离,实现回收铀、钚和次锕系元素的目的。其中,由于锕系元素(An)和镧系元素(Ln)的化学性质极其相似,导致它们难以分离,人们需要通过研究镧系元素在熔盐体系中的电化学过程,获取充足的熔盐体系操作经验并建立合适的锕系元素研究方案。此外,镧系元素还可以作为替代材料,用来模拟锕系元素在熔盐体系中的电沉积过程。为了发展未来的核燃料循环,研究锕系与镧系元素的化学和电化学行为是必不可少的,包括对参与这一过程的不同元素的热力学和动力学性质进行研究<sup>[2-4]</sup>,以及对一些裂变产物与氧离子的相互作用进行研究<sup>[5-7]</sup>,根据热力学数据绘制相应的稳定性相图,可为闭式核燃料循环提供重要理论和实验依据。

熔融盐中发生的化学和电化学反应与在水介质中一样受到介质酸度的影响,这些反应的发生可以通过构建电位-氧化度来预测<sup>[8]</sup>。为此,有必要在熔融盐中建立一个与水介质中的 Bronsted-Lowry 定义相对应的酸碱定义。这一定义是由 Flood<sup>[8]</sup> 和 Lux 等<sup>[9]</sup> 提出的,其中,  $O^{2-}$  在熔盐介质中与水介质中的  $H^+$  起着相同的作用,根据这一定义即: 氧化 +  $O^{2-}$  → 氧化酶。  $-pO^{2-} = -lg\alpha(O^{2-})$  可以测量熔融盐溶液的氧化酸度<sup>[9-10]</sup>,  $\alpha$  为氧化离子的活度;  $E-pO^{2-}$  图可以显示熔盐中电位 ( $E$ ) 和  $O^{2-}$  浓度的函数稳定化学形式,有助于系统地理解电解还原过程中实验结果和开发化学工艺过程。Sakamura 等<sup>[11]</sup> 发现在 923 K 下向 LiCl-LaCl<sub>3</sub> 体系中加入 Li<sub>2</sub>O 得到 LaOCl 沉淀,随着 Li<sub>2</sub>O 浓度的增加,LaOCl 转换为 LiLaO<sub>2</sub>。Ce(III) 和 Sm(III) 在熔融 LiCl-KCl 中的  $E-pO^{2-}$  图已有研究报道<sup>[11-16]</sup>,但对 La<sup>3+</sup> 在熔融 LiCl-KCl 体系中  $E-pO^{2-}$  图的研究相关信息较少。目前关于 La<sup>3+</sup> 在熔盐体系中的电化学行为研究较多<sup>[17-21]</sup>,但有关 La<sup>3+</sup> 在 LiCl-KCl 熔盐中化学行为的研究较少。

本工作研究 La<sup>3+</sup> 在熔融 LiCl-KCl 共晶熔盐中的电化学行为,拟采用循环伏安法、方波伏安法和开路计时电位法等电化学方法研究 LiCl-KCl 共晶熔盐中 La<sup>3+</sup> 在 W 电极上的电化学行为,并推导还原电位与其温度的变化关系,重点研究在熔融 LiCl-KCl 共晶熔盐中 La-O 化合物的稳定存在形式和  $E-pO^{2-}$  稳定相图的构建,利用由钨稳定氧化锆膜电极组成的  $O^{2-}$  选择性电极,对 LiCl-

KCl 共晶熔盐中的 LaCl<sub>3</sub> 溶液进行电位滴定。在 723 K、LiCl-KCl 共晶熔盐中利用 La<sup>3+</sup> 的化学和电化学性能构建  $E-pO^{2-}$  图。

## 1 实验方法

### 1.1 材料和熔体制备

无水 LiCl(纯度 > 99.0%) 和 KCl(纯度 > 99.0%) 购于西陇化工股份有限公司。LaCl<sub>3</sub>(纯度 > 99.0%) 购于 Alfa Aesar 公司。

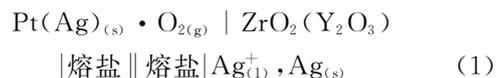
熔体制备: 将 LiCl 和 KCl 在 473 K 的真空干燥箱中干燥 72 h 以上,以除去多余的水;取质量比为 1:1 的 LiCl 和 KCl(总质量为 90 g) 置于氧化铝坩埚中搅拌均匀;然后将氧化铝坩埚转移到马弗炉中,缓慢升温至 723 K 后向 KCl-LiCl 共晶熔盐中加入一定量的 LaCl<sub>3</sub>。所有实验在氩气气氛中操作。

### 1.2 电极体系和电化学方法

工作电极 (WE) 为直径 1 mm 的钨丝,以 Ag/AgCl 体系为参比电极,参比电极 (RE) 由银丝 ( $\phi=1$  mm) 浸入 LiCl-KCl-AgCl ( $w=1\%$ ) 熔盐中放置在封闭氧化铝管 ( $\phi=4$  mm) 中,用光谱纯度的石墨棒 ( $\phi=6$  mm) 作为对电极 (CE)。用 Nova1.10 软件对 La<sup>3+</sup> 在 LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐体系中的电化学行为进行研究。在每次循环伏安信号采集之前,清洗电极,以确保测量的准确性。

### 1.3 电位滴定方法

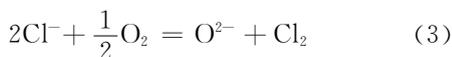
电位滴定法使用的电极由上述参比电极和选择性氧化物离子膜电极 (YSZE) 组成。选择性氧化物离子膜电极由稳定的 ZrO<sub>2</sub> 与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $w=8\%$ ) 组成,电极中的电流接触是通过铂丝实现的。在参比电极和 YSZE 电极之间加入已知量的  $O^{2-}$  (Li<sub>2</sub>O 为  $O^{2-}$  来源),采用电位滴定法测定电势,每隔 20~30 min 滴加  $O^{2-}$ 。可以根据下列原电池来计算参比电极和指示电极之间的电位差:



该参比电极  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  的电位差计算如式(2)。

$$\epsilon = \epsilon^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha(O^{2-})p(\text{Cl}_2)}{\alpha^2(\text{Cl}^-)p^{1/2}(\text{O}_2)} \quad (2)$$

式中:  $\alpha$ , 可溶性产物在熔盐中的活度, mol/kg;  $p$ , 气体压力, atm, 1 atm = 1.01 × 10<sup>5</sup> Pa;  $\epsilon$ , 标准电极的电位差, V;  $R$ , 理想气体常数, J/(mol · K);  $F$ , 法拉第常数, C/mol;  $T$ , 反应温度, K;  $\epsilon^\ominus$ , 标准电极的标准电位差, V。  $\text{Cl}^-$  与  $\text{O}_2$  的反应如式(3)。



反应式(3)的  $\epsilon^\ominus$  计算如式(4)。

$$\epsilon^\ominus = E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^\ominus(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = \frac{\Delta G^\ominus}{2F} \quad (4)$$

其中: $\Delta G^\ominus$ , 反应式(3)的标准吉布斯能变化, kJ/mol;  
 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ ,  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  体系的标准电极电位, V;  
 $E^\ominus(\text{O}_2/\text{O}^{2-})$ ,  $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  体系的标准电极电位, V。  
 $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  体系的平衡电极电位 ( $E^{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{O}^{2-})$ , V)  
 与熔盐中的  $\text{O}^{2-}$  浓度符合能斯特方程(式(5))。

$$E^{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = E^*(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) + \frac{RT}{2F} \ln(c_{\text{eq}}(\text{O}^{2-})) = E^*(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) + \frac{RT}{2F} p(\text{O}^{2-}) \quad (5)$$

式中: $E^*(\text{O}_2/\text{O}^{2-})$ ,  $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  体系表观电极电位, V;  
 $c_{\text{eq}}(\text{O}^{2-})$ , 熔盐中氧化物离子的平衡浓度, mol/kg。  
 根据式(5)可知, 723 K 下平衡电极电位与熔盐中  $\text{O}^{2-}$  浓度的关系式为式(6)。

$$E^{\text{eq}}(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = -1.102 + 0.188p(\text{O}^{2-}) \quad (6)$$

根据该法得到的热力学数据可绘制 LiCl-KCl 共晶熔盐中 La-O 物种在 723 K 时的稳定相图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 La<sup>3+</sup> 在 W 电极上的电化学反应

723 K 下 LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐中 La<sup>3+</sup> 在 W 电极上的循环伏安曲线示于图 1(a)。由图 1(a) 可知: 相对比空白熔盐曲线, 出现了一对新的氧化还原峰 II / II', 其中还原峰 II 的峰电位在 -2.09 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 附近, 氧化峰 II' 的峰电位在 -2.05 V

(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) 附近, 由于只引入了 La<sup>3+</sup>, 因此将氧化还原峰 II / II' 归属于 La<sup>3+</sup> 氧化还原反应。除了 II / II' 氧化还原峰信号外, 在金属锂析出之前, 未观察到其它峰信号, 表明在 LiCl-KCl 共晶熔盐中 La<sup>3+</sup> 氧化还原过程是一步反应过程。La<sup>3+</sup> 在 W 电极上发生还原反应时在不同频率的方波伏安曲线中只观察到一个还原峰, 对应于 La<sup>3+</sup> 接受电子被还原生成金属镧的过程。这再次证明 La<sup>3+</sup> 还原过程是一步反应。方波伏安曲线可用于计算电化学反应过程中的转移电子数。对于可溶/可溶体系, 方波伏安曲线的形状往往是对称的高斯峰。根据式(7)可计算转移电子数<sup>[22-23]</sup>。

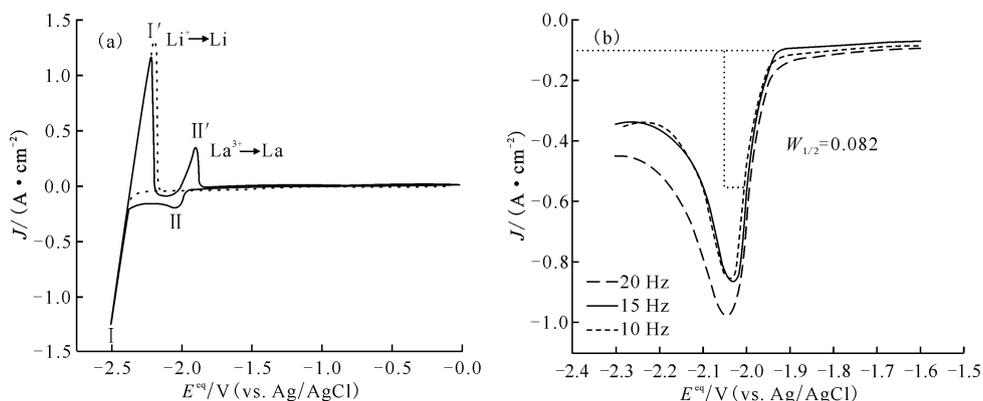
$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (7)$$

式中: $W_{1/2}$ , 方波伏安曲线的半峰宽;  $R$ , 理想气体常数;  $T$ , 绝对温度, K;  $F$ , 法拉第常数;  $n$ , 转移电子数。

图 1(b) 中峰的形状不对称, 右边明显窄于左边。这是由于在异相电极上生成新的固相物质时, 需要提供成核过电位, 导致析出电位负移, 即发生成核效应。在计算过程中, 只采用半边的半峰宽度, 以消除成核效应的影响。通过计算得到转移电子数  $n = 2.86$ , 接近 3, 表明 La<sup>3+</sup> 通过一步反应, 转移 3 个电子生成金属镧。

### 2.2 电极电位

一般根据平衡电极电位能够获得表观电极电位, 平衡电极电位一般由开路计时电位测量得出。首先采用恒电位电沉积的方法, 在 W 电极电沉积金属镧, 然后记录电位随时间的变化关系曲线, 获取平衡态时的电位值。在 723 K 的 LiCl-KCl-



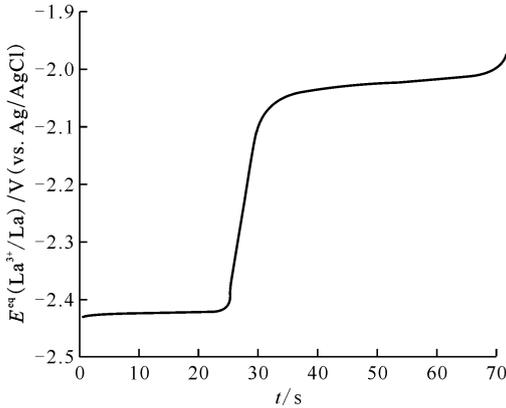
(a): 实线——LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub>, 虚线——LiCl-KCl

图 1 723 K 的 LiCl-KCl 共晶熔盐中 LaCl<sub>3</sub> 在 W 电极上的循环伏安曲线(a)和 La<sup>3+</sup> 在 W 电极上的方波伏安曲线(b)

Fig. 1 Cyclic voltammety curves of LaCl<sub>3</sub> on W electrode in LiCl-KCl molten salt of 723 K(a) and

square wave voltammety curves of La<sup>3+</sup> ions on W electrodes(b)

LaCl<sub>3</sub> (1.86 × 10<sup>-4</sup> mol/kg) 熔盐中 La<sup>3+</sup>/La 的开路计时电位曲线示于图 2。由图 2 可知, 断路后, 电极电位迅速达到稳态, 并持续近 80 s, 形成电位平台, 电位的变化幅度在 1 mV 左右。随后, 电位迅速地正向移动, 趋于初始的稳定电位。



$c(\text{LaCl}_3) = 1.86 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}, 723 \text{ K}$ ,

在 W 电极上施加 -2.40 V 电解 10 s

图 2 LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐中  
La<sup>3+</sup>/La 的开路计时电位曲线

Fig. 2 Open circuit chronopotentiometry curve  
of La<sup>3+</sup>/La in LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> molten salt

从图 2 可以确定 La<sup>3+</sup>/La 的平衡电极电位, 因此, 根据 Nernst 方程, LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐中 La<sup>3+</sup>/La 在 W 电极上的平衡电位 ( $E^{\text{eq}}(\text{La}^{3+}/\text{La})$ , V) 计算如式(8)。

$$E^{\text{eq}}(\text{La}^{3+}/\text{La}) = E^{\ominus}(\text{La}^{3+}/\text{La}) + \frac{2.3RT}{3F} \lg \gamma_{\text{melt}}(\text{La}^{3+}) \cdot x_{\text{melt}}(\text{La}^{3+}) \quad (8)$$

式中:  $E^{\ominus}(\text{La}^{3+}/\text{La})$ , 在热力学状态下 La<sup>3+</sup>/La 的标准电极电位, V;  $\gamma_{\text{melt}}(\text{La}^{3+})$ , La<sup>3+</sup> 的活度系数;  $x_{\text{melt}}(\text{La}^{3+})$ , La<sup>3+</sup> 在熔盐中的摩尔分数。表观电位是反映熔盐中 La<sup>3+</sup> 离子强度的一般值, 它真实地反映了给定溶液的电化学活性, 表观电极电位  $E^*$  的定义如式(9)。

$$E^*(\text{La}^{3+}/\text{La}) = E^{\ominus}(\text{La}^{3+}/\text{La}) + \frac{2.3RT}{3F} \lg \gamma_{\text{melt}}(\text{La}^{3+}) \quad (9)$$

测量过程中采用的参比电极为 Ag/AgCl, 为了便于与文献中的电极电位值进行比较, 需要将电极电位进一步转化为相对于 Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> 参比电极的数值, 对于在内参比盐中的 Ag/AgCl 参比电极, 其与 Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup> 参比电极的关系如式(10)<sup>[24-25]</sup>。

$$E(\text{Ag}/\text{AgCl})(\text{vs. Cl}_2/\text{Cl}^-) =$$

$$-1.0910 + 1.855 \times 10^{-4} T \quad (10)$$

利用 Originpro9.64 软件对所得实验数据进行拟合得到表观电极电位值随温度的变化关系, 可以表示为式(11), 结果示于图 3。

$$E^*(\text{La}^{3+}/\text{La})(\text{vs. Cl}_2/\text{Cl}^-) = -3.55 + (6.42 \times 10^{-4} \pm 1.42 \times 10^{-3}) T \quad (11)$$

因此, 可以用式(11)来计算形成 LaCl<sub>3</sub> 的吉布斯自由能 ( $\Delta G(\text{LaCl}_3)$ , 式(12))。

$$\Delta G(\text{LaCl}_3) = -3FE^*(\text{La}^{3+}/\text{La}) \quad (12)$$

为了获得更多溶解在 LiCl-KCl 共晶熔盐中的 LaCl<sub>3</sub> 的热力学数据, 吉布斯自由能与温度的关系可以根据式(12)进一步转化为式(13)。

$$\Delta G(\text{LaCl}_3) = -1027.56 + 0.185T \quad (13)$$

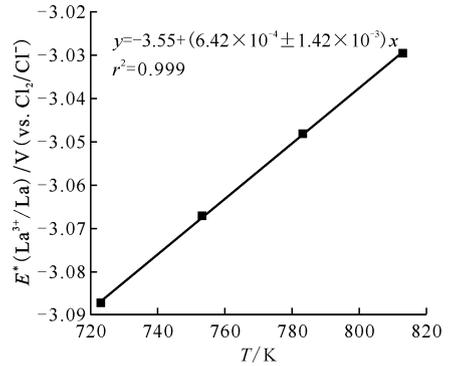


图 3 温度对 LiCl-KCl 共晶熔盐中  
 $E^*(\text{La}^{3+}/\text{La})$  的影响

Fig. 3 Effect of temperature on  $E^*(\text{La}^{3+}/\text{La})$   
in LiCl-KCl molten salt

当 LaCl<sub>3</sub> 溶解在熔盐体系中时, 会产生溶剂化能, 这其中包含生成配位离子需要的配位能。当将熔盐中 LaCl<sub>3</sub> 的吉布斯自由能与晶体态的吉布斯自由能做比较时, 可以计算得到 La<sup>3+</sup> 在 LiCl-KCl 共晶熔盐中的活度系数, 其表达式为式(14)。

$$RT \ln \gamma_{\text{melt}}(\text{La}^{3+}) = \Delta G(\text{LaCl}_3) - \Delta G^{\ominus}(\text{La}^{3+}/\text{La}) \quad (14)$$

式中:  $\Delta G^{\ominus}(\text{La}^{3+}/\text{La})$ , LaCl<sub>3</sub> 在晶体态时的标准吉布斯自由能, 可根据下面化学反应式计算得到:  $\text{La} + 3/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{LaCl}_3$ 。采用热力学软件 HSC 计算, 可以得到不同温度下 LaCl<sub>3</sub> 在晶体态的标准吉布斯自由能, 计算结果列入表 1。由表 1 可知: 随着温度的升高, La<sup>3+</sup>/La 在 LiCl-KCl 共晶熔盐中的平衡电极电位和表观电极电位正移, 并且 La<sup>3+</sup> 的活度系数逐渐增大, 利用 Originpro 9.64 软件对

表1 不同温度下La<sup>3+</sup>/La在LiCl-KCl共晶熔盐中的吉布斯自由能和活度系数  
Table 1 Experimental results for Gibbs free energy and activity coefficient of La<sup>3+</sup>/La redox couple in LiCl-KCl molten salt

T/K	E <sup>eq</sup> (La <sup>3+</sup> /La)/V		E* (La <sup>3+</sup> /La)/V		ΔG(LaCl <sub>3</sub> )/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔG <sup>⊖</sup> (La <sup>3+</sup> /La)/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	lgγ <sub>melt</sub> (La <sup>3+</sup> )
	vs. Ag/AgCl	vs. Ag/AgCl	vs. Ag/AgCl	vs. Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>			
723	-2.039	-1.851	-3.087 2	-903.55	-892.460	-0.129 7	
753	-2.020	-1.827	-3.067 2	-897.53	-885.508	-0.123 7	
783	-2.002	-1.804	-3.048 1	-891.52	-878.594	-0.118 1	
813	-1.985	-1.780	-3.029 4	-885.50	-871.716	-0.112 8	

所得实验数据进行拟合得到La<sup>3+</sup>的活度系数与温度的关系(式(15))。

$$\lg\gamma_{\text{melt}}(\text{La}^{3+}) = 0.022\ 84 - \frac{110.316}{T} \quad (15)$$

### 2.3 La<sup>3+</sup>的氧化性

通过电位滴定可以进行熔盐中稳定的La-O化合物的鉴定及其溶解度的测定,La<sup>3+</sup>与氧化物产生沉淀时,氧化锆电极监测到在氧化物的化学计量沉淀对应的点发生电位的跳跃。在熔融氯化物体系向已有的La<sup>3+</sup>中加入已知量的氧化物离子时,测量了pO<sup>2-</sup>指示电极的电位(参比电极为Ag/AgCl)。

为了估计初始组分反应的化学计量比,采用配位数n(式(16))<sup>[17-18]</sup>来描述化学计量系数,n定义为添加的氧化物离子与初始La<sup>3+</sup>浓度的比值。

$$n = \frac{c_{\text{add}}(\text{O}^{2-})}{c_{\text{initial}}(\text{La}^{3+})} \quad (16)$$

式中:c<sub>add</sub>(O<sup>2-</sup>),加入熔盐的O<sup>2-</sup>浓度;c<sub>initial</sub>(La<sup>3+</sup>),熔盐中La<sup>3+</sup>初始浓度。

在LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub>熔盐中,电位滴定曲线pO<sup>2-</sup>和n曲线的等效点为1(图4),这表明生成的唯一氧化物是LaOCl。因此反应可写为式(17)。



在实验结束时,将熔盐冷却,溶解在蒸馏水中,然后经过过滤和干燥得到最终产物。X射线衍射分析对不溶性产物进行了表征,证实了LaOCl的形成(图5)。

镧系的氧化态可形成镧系金属的几种氧化物。溶解度的表达式为式(18)<sup>[26]</sup>。

$$\text{p}K_s(\text{LaOCl}) = \lg K_1 - 2\lg\alpha(\text{LiCl}) + \lg\gamma_{\text{melt}}(\text{La}^{3+}) + \lg\gamma(\text{Li}_2\text{O}) \quad (18)$$

式中:K<sub>1</sub>,纯净物之间相关反应的平衡常数;K<sub>s</sub>,反应过程中离子化合物溶解的平衡常数;γ(LiCl),LiCl在熔盐中的活度系数;γ(Li<sub>2</sub>O),Li<sub>2</sub>O的活度系数。对于反应(19),K<sub>1</sub>是反应平

衡常数。根据式(18)再结合表1的γ<sub>melt</sub>(La<sup>3+</sup>)值和文献[27-29]的热力学数据计算723 K时的pK<sub>s</sub>(LaOCl),得到pK<sub>s</sub>(LaOCl)=7.0。基于式(14)、(18)和(19)可以构建出723 K下在LiCl-KCl

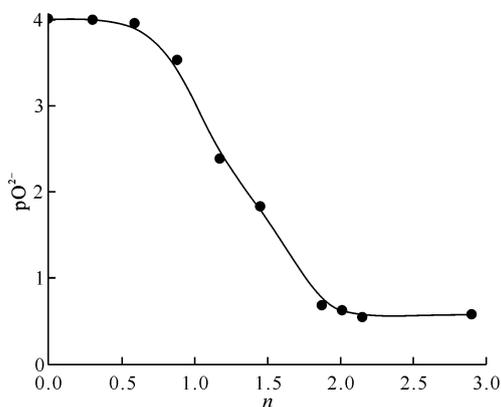


图4 在LiCl-KCl共晶熔盐中O<sup>2-</sup>与La<sup>3+</sup>电位滴定过程中的变化

Fig. 4 pO<sup>2-</sup> variation during potentiometric titration of La<sup>3+</sup> ions by O<sup>2-</sup> in LiCl-KCl molten salt

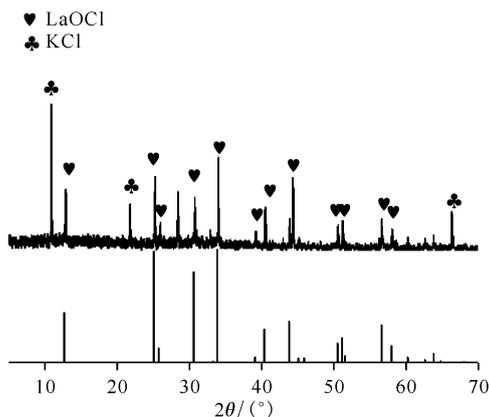
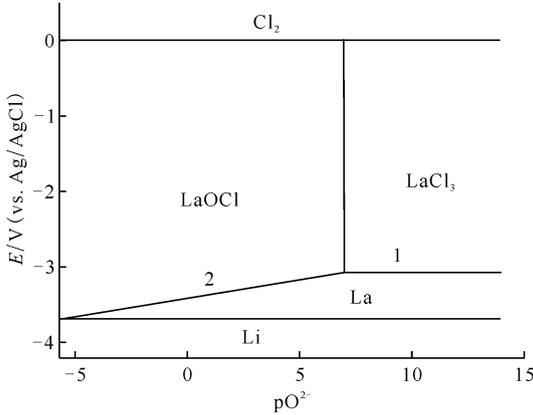
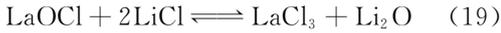


图5 723 K下用O<sup>2-</sup>滴定LiCl-KCl共晶熔盐中La<sup>3+</sup>得到的X射线衍射图

Fig. 5 XRD of deposit obtained after titration of La<sup>3+</sup> solution by O<sup>2-</sup> ions in LiCl-KCl molten salt at 723 K

共晶熔盐中 La 的  $E$ - $pO^{2-}$  图, 示于图 6。由图 6 可知: 即使在较低的  $pO^{2-}$  范围内(相当于高浓度的  $O^{2-}$ ),  $LaOCl$  在  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中也是稳定存在的。



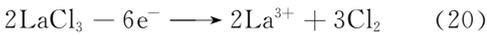
$$c(LaCl_3) = 1.86 \times 10^{-4} \text{ mol/kg,}$$

数字 1, 2 表明系统中的不同反应

图 6 723 K 下  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中 La 的  $E$ - $pO^{2-}$

Fig. 6  $E$ - $pO^{2-}$  of La in  $LiCl$ - $KCl$  molten salt at 723 K

在图 6 中反应 1 为式(20)。



根据式(8)和(9), 反应式(20)的平衡电位( $E_1^{eq}$ )为式(21)。

$$E_1^{eq} = E_1^* + \frac{2.3RT}{nF} \ln x(LaCl_3) \quad (21)$$

式中,  $E_1^*$  为反应式(20)的表观电位。平衡趋势不随氧活度变化而变化。图 6 中反应 2 可以表示为式(22)。

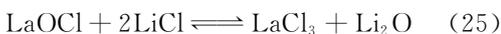


由式(8)和(9)可以得出式(22)的表观电位( $E_2^*$ )和平衡电位( $E_2^{eq}$ )(式(23)、(24))。

$$E_2^* = E_1^* + \frac{2.3RT}{nF} pK_s(LaOCl) \quad (23)$$

$$E_2^{eq} = E_2^* + \frac{2.3RT}{nF} \ln p(O^{2-}) \quad (24)$$

还原过程中有反应式(25)不涉及电子转化, 在图 6 上被绘制成垂直曲线。



综上, 用电位滴定法测定了  $La$ - $O$  化合物的溶解度,  $n$ - $pO^{2-}$  图(图 4)的等效点为 1, 这表明  $LaOCl$  在  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中沉淀。通过实验得到的  $E$ 、 $pK_s(LaOCl)$ 、活度系数结合已发表的热力学数据绘制了  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中  $La$ - $O$  物

种在 723 K 时的稳定性相图(图 6)。

### 3 结论

采用循环伏安法、方波伏安法和开路电位等多种电化学方法研究了  $La^{3+}$  在  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中的电化学行为。得出以下结论:

(1)  $La^{3+}$  在  $W$  电极上的还原始于  $-2.04$  V, 是一步三电子转移的过程, 用开路计时电位法测定了  $La^{3+}/La$  惰性电极上的表观电位与温度的关系, 可表示为:  $E^*(La^{3+}/La)$  (vs.  $Cl_2/Cl^-$ ) =  $-3.55 + (6.42 \times 10^{-4} \pm 1.42 \times 10^{-3}) T$ , 在  $KCl$ - $LiCl$  共晶熔盐中形成  $LaCl_3$  的吉布斯自由能随温度变化为:  $\Delta G(LaCl_3) = -1.027.56 + 0.185 T$ 。

(2) 用电位滴定法测定了  $La$ - $O$  化合物的溶解度产物,  $n$ - $pO^{2-}$  图的等效点为 1, 这表明  $LaOCl$  在熔融的  $LiCl$ - $KCl$  中沉淀。通过实验得到的  $E$ 、 $pK_s(LaOCl)$ 、活度系数结合已知的热力学数据绘制了  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中  $La$ - $O$  物种在 723 K 时的稳定性相图, 该图表明即使在较低的  $pO^{2-}$  范围内(相当于高浓度的  $O^{2-}$ )  $LaOCl$  在  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中也稳定存在。723 K 下熔融  $LiCl$ - $KCl$  共晶熔盐中  $La^{3+}$  的  $pO^{2-}$  图能够预测  $La^{3+}$  在这种熔融盐介质中的化学和电化学反应。

### 参考文献:

- [1] Hirotake M, Hajimu Y, Sataro N, et al. Equilibrium distributions of actinides and lanthanides in molten chloride salt and liquid zinc binary phase system[J]. J Nucl Mater, 1997, 247(247): 197-202.
- [2] Zhang J. Electrochemistry of actinides and fission products in molten salts: data review[J]. J Nucl Mater, 2004, 447: 271-284.
- [3] Liu K, Yuan L, Liu Y L, et al. Electrochemical reactions of the  $Th^{4+}/Th$  couple on the tungsten, aluminum and bismuth electrodes in chloride molten salt[J]. Electrochim Acta, 2014, 130: 650-657.
- [4] Lacquement J, Boussier H, Laplace A, et al. Potentialities of fluoride-based salts for specific nuclear reprocessing: overview of the R&D program at CEA[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130: 18-23.
- [5] Caravaca C, Laplace A, Vermeulen J, et al. Determination of the  $E$ - $pO^{2-}$  stability diagram of plutonium in the molten  $LiCl$ - $KCl$  eutectic at 450 °C[J]. J Nucl Mater, 2008, 377(2): 340-347.
- [6] Cordoba G D, Caravaca C. Potentiometric study of  $Sm$ - $O$  compounds formation in the molten  $LiCl$ - $KCl$

- eutectic at 450 °C: determination of a E-pO<sup>2-</sup> stability diagram[J]. *J Phys Chem Solid*, 2006, 67: 1862-1868.
- [7] Trémillon B. Diagrammes d'équilibre potentiel-acidité(pO<sup>2-</sup>) dans les sels et hydroxydes alcalins fondus[J]. *Pure Appl Chem*, 1971, 25: 395-429.
- [8] Flood H, Forland T. The acidic and basic properties of oxides[J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1947, 1(6): 592-604.
- [9] Lux C G, Caravaca C. Determination of a stability potential-pO<sup>2-</sup> diagram of samarium in the eutectic LiCl-KCl[J]. *Mrs Proceedings*, 2004, 824: 8-50.
- [10] Jiang K W, Smolenski V, Novoselova A, et al. The study of metallic uranium production by pyrochemical mix-conversion of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 318: 194-201.
- [11] Sakamura Y. Determination of E-pO<sup>2-</sup> diagram for lanthanum in LiCl melt at 923 K[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 80: 308-315.
- [12] Hayashi H, Minato K. Stability of lanthanide oxides in LiCl-KCl eutectic melt[J]. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66(2-4): 422-426.
- [13] Smolenski V, Laplace A, Lacquement J. A potentiometric study of the interaction of Zr(IV) and O(II) ions in the LiCl-KCl eutectic molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(9): 302.
- [14] Smolenski V V, Novoselova A V, Luk'yanova Y M, et al. A potentiometric study of the interaction of Cr<sup>3+</sup> and O<sup>2-</sup> ions in fused NaCl-2CsCl eutectic[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(17): 4960-4963.
- [15] Castrillejo Y, Fuente C, Vega M, et al. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium(III) in two molten chlorides with different acidity properties: the eutectic LiCl-KCl and the equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 97: 120-131.
- [16] Caravaca C, Laplace A, Vermeulen J, et al. Determination of the E-pO<sup>2-</sup> stability diagram of plutonium in the molten LiCl-KCl eutectic at 450 °C[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 377(2): 340-347.
- [17] Lambertin D, Lacquement J, Sanchez S, et al. Determination of the solubility product of plutonium sesquioxide in the NaCl+CaCl<sub>2</sub> eutectic and calculation of a potential-pO<sup>2-</sup> diagram[J]. *Electrochem Commun*, 2002, 4: 447-450.
- [18] Tang H, pesic B. Electrochemical behavior of LaCl<sub>3</sub> and morphology of La deposit on molybdenum substrate in molten LiCl-KCl eutectic salt[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 119: 120-130.
- [19] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barradoa E, et al. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl-KCl mixture at 450 °C and in the equimolar CaCl<sub>2</sub>-NaCl melt at 550 °C[J]. *J Electroanal Chem*, 2003, 545: 141-157.
- [20] Lantelme F, Cartailier T, Berghoute Y, et al. Physicochemical properties of lanthanide and yttrium solutions in fused salts and alloy formation with nickel[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: C604-C613.
- [21] Bermejo M R, Gómez J, Medina J, et al. The electrochemistry of gadolinium in the eutectic LiCl-KCl on W and Al electrodes[J]. *J Electroanal Chem*, 2006, 588: 253-266.
- [22] Osteryoung J G, Osteryoung R A. Square wave voltammetry[J]. *Anal Chem*, 1985, 57: 101-110.
- [23] Ramaley L, Krasue M S. Theory of square wave voltammetry[J]. *Anal Chem*, 1969, 41: 1362-1365.
- [24] Yang L, Hudson R G. Some investigations of the Ag/AgCl in LiCl-KCl eutectic reference electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 1959, 106: 986-990.
- [25] Masset P, Konings R J M, Malmbeck R, et al. Thermochemical properties of lanthanides(Ln=La, Nd) and actinides(An=U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 344(1-3): 173-179.
- [26] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods-fundamental and applications*[M]. New York: John Wiley, 2001.
- [27] Novoselova A, Smolenski V. The influence of solvent nature on thermodynamic properties of the reaction Tm(III)+e<sup>-</sup>=Tm(II) in molten chlorides[J]. *J Chem Thermodyn*, 2012, 48: 140-144.
- [28] Pang J W, Liu K, Liu Y L, et al. Electrochemical properties of lanthanum on the liquid gallium electrode in LiCl-KCl eutectic[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(14): D750-D756.
- [29] Castrillejo Y, Bermejo M R, Pardo R, et al. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides[J]. *J Electroanal Chem*, 2002, 522: 124-140.