

LiCl-KCl 共晶盐中 Lu 在 Cu 电极上的 电化学行为与分离机理

张 欣, 李文龙*, 肖钰滢, 王国涛, 孙拳章, 王 季,
陈立丰, 殷祥标, 宁顺艳, 韦悦周

南华大学 核科学与技术学院, 湖南 衡阳 421001

摘要: 为探究 Cu 电极上分离 Lu 的可行性, 开展了 Lu 在 LiCl-KCl 熔盐体系中 Cu 电极上的电化学行为与分离机理研究。循环伏安结果显示, Lu(III) 在 W 电极上的电极反应为扩散控制的可逆过程, 且熔盐中 Lu(III) 的扩散系数随其浓度的增加而逐渐减小。在 Cu 电极上, 循环伏安和方波伏安曲线证明形成 CuLu、Cu₂Lu 和 Cu₅Lu 三种 Lu-Cu 金属间化合物。利用开路计时电位测定了 Lu-Cu 金属间化合物的平衡电位、活度、标准摩尔生成吉布斯自由能等热力学参数, 并通过极化曲线计算 Lu(III)/Cu₅Lu 在不同温度下的交换电流密度、电荷转移电阻及电极反应活化能。采用恒电位电解提取 Lu, 通过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)分析熔盐中 Lu(III) 浓度, 并对电解产物进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜-能谱(SEM-EDS)表征分析。结果表明, 熔盐中 Lu(III) 浓度随着电解的持续进行而逐渐减少。电解 8 h 后, 提取率达到 97.6%, 产物由 Cu 和 Cu₂Lu 两相组成, 证明 Cu 电极可实现 Lu 的高效分离。

关键词: LiCl-KCl 共晶盐; 电极过程动力学和热力学; Lu; Cu 电极; 电化学分离

中图分类号: TL241.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)05-0530-10

doi: 10.7538/hhx.2025.YX.2025018

Electrochemical Behavior and Separation Mechanism of Lutetium on Cu Electrode in LiCl-KCl Eutectic Salt

ZHANG Xin, LI Wen-long*, XIAO Yu-ying, WANG Guo-tao, SUN Quan-zhang, WANG Ji,
CHEN Li-feng, YIN Xiang-biao, NING Shun-yan, WEI Yue-zhou

School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Molten salt electrolysis has the advantages of high temperature resistance, radiation resistance and simple process, etc., which make it to be a popular method for extraction and separation elements in spent fuel reprocessing. With the recovery of uranium and transuranium elements, lanthanides, as the main components of fission products, gradually accumulate in molten salt, which seriously hinder the recovery of actinides. In order to promote the smooth recovery of actinides and realize the purification of molten salt, the lanthanides must be removed from the molten salt. Lu is the lanthanide element with the largest atomic number, and its deposition potential is closer to that of actinides. The electrochemical study of Lu is

收稿日期: 2025-02-13; 修订日期: 2025-05-24

基金项目: 国家自然科学基金(12305388, 12205146, U23B20167, 22350710186); 湖南省自然科学基金(2023JJ40531)

* 通信联系人: 李文龙

of great significance for the extraction of lanthanide elements and the separation of lanthanide and actinide elements. In this work, cyclic voltammetry and square wave voltammetry were used to analyze the electrode reactions of Lu on W and Cu electrodes in LiCl-KCl eutectic salt at 773 K. It can be found that the reaction of Lu on W electrode is reversible process controlled by diffusion, and the diffusion coefficient of Lu(III) in molten salt is calculated to be 1.32×10^{-5} – 1.03×10^{-5} cm²/s when its concentration is 2.38×10^{-5} – 7.00×10^{-5} mol/cm³. On Cu cathode, the formation of three Lu-Cu intermetallic compounds, CuLu, Cu₂Lu and Cu₅Lu, is confirmed by cyclic voltammetry, anode and cathode square wave voltammetry. The thermodynamic data such as equilibrium potential, activity and Gibbs free energy of standard molar formation for Lu-Cu intermetallic compounds were measured by open circuit chronopotentiometry, and the results show that the activity and Gibbs free energy of standard molar formation of Cu₅Lu are the smallest among Lu-Cu intermetallic compounds, indicating that Cu₅Lu is easier formed on Cu electrode. In addition, the kinetic parameters such as the exchange current density, charge transfer resistance and reaction activation energy of Lu(III)/Cu₅Lu were calculated at different temperatures by polarization curves. With the increase of temperature, the exchange current density gradually increases, while the charge transfer resistance gradually decreases, demonstrating that the higher temperature is conducive to the electrode reaction. The separation of Lu was conducted by potentiostatic electrolysis at –2.2 V for 8 h, and the ICP-OES was used to measure the concentration of Lu(III) in molten salt. The results show that the concentration of Lu(III) in molten salt decreases gradually with the increase of electrolysis time. The extraction rate can reach 97.6% after electrolysis for 8 h. Besides, the results of XRD and SEM-EDS show that the product is composed of Cu and Cu₂Lu phases. Thus, Cu electrode can be used to extract lanthanide Lu efficiently.

Key words: LiCl-KCl eutectic salt; kinetics and thermodynamics of electrode process; Lu; Cu electrode; electrochemical separation

核能以其高稳定性、高能量密度、清洁环保等优势,将在我国碳达峰、碳中和战略实施中发挥不可替代的作用。然而,核反应过程中会产生大量的乏燃料,它们会对人类和环境造成长期潜在危害。《中国核能行业智库丛书(第四卷)》显示,2020年底,我国累计乏燃料量达到6432吨,预计2035年累积量将达到3.46万吨。乏燃料中除了含有大量未裂变的铀外,还含有超铀元素及裂变产物。因此,为了实现核能可持续发展,乏燃料后处理势在必行。干法后处理中的熔盐电解法采用无机盐为溶剂,具有工艺流程简单、耐高温、耐辐照等优点,将成为快堆乏燃料后处理的主流方法^[1-2]。其中,LiCl-KCl共晶盐具有低熔点、高溶解度、小腐蚀性等优势,使其成为熔盐电解良好的体系^[3]。

在熔盐电解过程中,随着铀和超铀元素的回收,作为裂变产物主要成分的镧系元素在熔盐中逐渐累积,严重阻碍了镧系元素的回收^[4-6]。为了促进镧系元素的顺利回收,实现熔盐净化,必须

将镧系元素从熔盐中去除。因活性电极易与沉积金属形成金属间化合物,使其沉积电位正移,发生欠电位沉积,从而有利于金属的提取分离^[7]。因此,国内外学者基于熔盐电解法开展了不同活性电极上镧系元素的电化学反应和分离研究。在液态活性电极上,开展了Ln(Pr、Dy、Tb)在Bi电极上的反应机理研究,并利用开路计时电位测定Bi-Ln合金的偏摩尔吉布斯自由能、活度、标准摩尔生成吉布斯自由能等热力学参数^[8-10]。在Zn电极上探究了Ln(La、Pr、Ho)的电化学行为和提取,测定了Zn-Ln合金的热力学数据,并通过不同电解方法提取Ln,制备相应的Zn-Ln合金^[11-13]。在固态活性电极上,Yan等^[14]和Su等^[15]通过Ln(III)(Ln=Nd、Dy)和Al(III)的共沉积研究Al-Ln合金的电沉积过程,并采用不同电解方法提取Ln,制得不同成分的Al-Ln合金。Iida等^[16]以Ni为阴极进行Ni-Yb合金的电极过程研究,探究了不同沉积电位对合金种类的影响,获得不同成分的Ni-Yb合金。在Cu电极上,研究了Pr、

Sm、Gd、Dy、Ho、Er 和 Yb 的电极反应机理及合金形成过程,测定了相应金属间化合物的热力学参数,发现由于合金的形成,镧系元素的沉积电位正移。采用恒电位或恒电流电解的方法进行镧系元素的提取,提取率均达到 95% 以上^[17-23]。此外, Nourry 等^[24]研究了 Gd(Ⅲ)和 Nd(Ⅲ)在 Cu 电极上的还原过程,理论计算结果显示, Gd 和 Nd 在 Cu 电极上的提取率均接近 100%。以上结果证明, Cu 电极是提取镧系元素很好的电极材料。

镱(Lu)作为原子序数最大的镧系元素,受镧系收缩效应影响,其原子半径在镧系元素中最小。研究显示,原子半径小的镧系元素,具有较大的平衡电位^[25]。这使 Lu 的沉积电位较其他镧系元素更正,其沉积电位更接近铈系元素,从而导致 Lu 与铈系元素的电化学分离更困难。目前,仅在活性 Mg、Al 和 Zn 电极上对 Lu 的电化学特性进行了研究,并通过恒电位或恒电流电解制备不同成分的 M-Lu(M=Zn、Mg、Al)合金^[7, 26-27]。而有关 Lu 在活性电极上沉积时的电极过程动力学、热力学及提取率相关研究甚少。基于此,以 Lu 为镧系元素的代表,开展其在活性电极上的电化学行为及分离研究不仅可填补镧系元素电化学数据的不足,对镧铈分离也有重要的指导意义。

基于以上分析,本工作采用电化学方法研究 Lu 在活性 Cu 阴极上沉积时形成 Lu-Cu 金属间化合物的机理,并通过开路计时电位和极化曲线测定其标准摩尔生成吉布斯自由能、活度、交换电流密度等电极过程热力学和动力学参数。依据 Lu 在 Cu 电极上的电极反应特性,选择合适的电解电位进行 Lu 的提取,并采用 ICP-OES 分析电解过程熔盐中 Lu(Ⅲ)的浓度,计算不同电解时间 Lu 的提取率。此外,对电解产物进行 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜-能谱(SEM-EDS)表征分析。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

KCl, 纯度 > 99.9%, 天津科密欧化学试剂有限公司; LiCl, 纯度 > 99.9%, 西陇化工股份有限公司。

W 丝, 纯度 99.99%, 直径 $\phi=1$ mm; Cu 丝, 纯度 99.99%, $\phi=2$ mm; Cu 片, 纯度 99.99%, 350 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm; 银丝, 纯度 99.99%, $\phi=1$ mm; 以上均为市售产品。PGSTAT 302 N 电化学工作站, 瑞士万通; HG2400/750 手套箱, 威格; Ultima Expert 电感

耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES), 日本 Horiba; X 射线衍射仪(XRD), Empyrean 公司; Phenom Pharos G2 扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS), 荷兰飞纳公司。

1.2 共晶盐制备和试剂

在氧化铝坩埚中将质量比为 45 : 38 的 KCl 和 LiCl 混合均匀, 并将混合好的盐置于 473 K 的马弗炉中, 恒温 48 h 以消除其中的水分。然后, 将混合盐置于手套箱中的高温电炉中, 并在氩气保护下加热到 773 K 使混合盐溶解形成共晶盐。为了消除其他杂质及残留水分对实验的影响, 实验前以 -2.2 V (vs. Ag/Ag⁺) 预电解 4 h。此外, 通过向共晶盐中加入 LuCl₃ 以制备 LiCl-KCl-LuCl₃ 熔盐体系。

1.3 实验设备和电极

为了消除水和氧气对实验结果的影响, 本工作所有实验均在充满氩气的手套箱中完成。使用瑞士万通电化学工作站, 采用三电极体系进行电化学测试和电解实验。其中, 工作电极选用 W、Cu 丝和 Cu 片。电化学实验前, 工作电极依次用 300~2 000 目的砂纸进行打磨抛光。然后, 依次在乙醇和盐酸中浸泡除杂, 并用去离子水冲洗。最后, 将处理好的电极放入鼓风干燥箱中烘干备用。参比电极为自制的 Ag/Ag⁺参比电极, 其制备过程为: 将含质量分数 $w=1\%$ AgCl 的 LiCl-KCl 熔盐置于一端封闭且有半透膜的刚玉管中, 并将银丝插入刚玉管中作为导线。研究显示, Ag/Ag⁺参比电极在 1 273 K 下呈现了很好的稳定性和再现性^[28]。图 1 为 773 K 下 LiCl-KCl 熔盐中 W 电极上的循环伏安曲线, 还原氧化信号 R₁/O₁

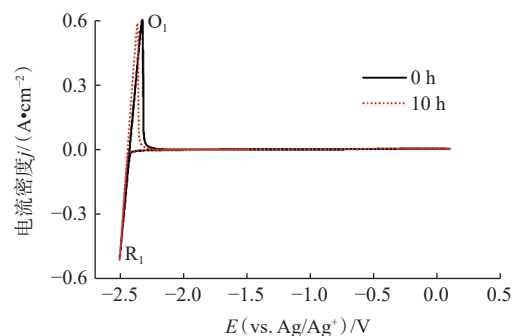


图 1 773 K 下参比电极浸入 LiCl-KCl 熔盐 10 h 前后 W 电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of working electrode before and after 10 h of immersion in LiCl-KCl molten salt at 773 K

归因于Li在惰性W电极上的沉积和氧化^[29]。当参比电极浸入熔盐10 h后, Li的析出电位约负移10 mV, 进一步证明Ag/Ag⁺参比电极的稳定性和再现性。辅助电极为光谱纯石墨棒($\phi=6$ mm), 实验前将辅助电极用稀盐酸溶液煮沸2 h, 而后置于鼓风干燥箱中烘干备用。

1.4 电化学方法和产物表征

采用循环伏安和方波伏安法研究Lu在W和Cu电极上的电化学反应, 并通过开路计时电位和极化曲线进行电极过程热力学和动力学分析。利用恒电位电解进行熔盐中Lu(Ⅲ)的分离, 并记录实验过程中电流随时间的变化曲线。通过ICP-OES测定熔盐中Lu(Ⅲ)浓度, 利用XRD和SEM-

EDS对电解产物的成分、微观形貌、元素分布等进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 Lu在W电极上的电化学反应

图2(a)显示了LiCl-KCl和LiCl-KCl-LuCl₃熔盐体系的循环伏安曲线, 扫描速率(ν)为0.1 V/s。在空白盐中, 黑色曲线上仅检测到Li在惰性W电极上的沉积和氧化信号R₁/O₁。将LuCl₃加入熔盐后, 在红虚线上出现了一对新的还原氧化峰R₂/O₂(-2.04 V/-1.88 V)。因在熔盐中仅加入了LuCl₃, R₂/O₂分别对应于Lu(Ⅲ)在W电极上的还原和Lu金属的氧化, 与已有研究结果^[5]一致。

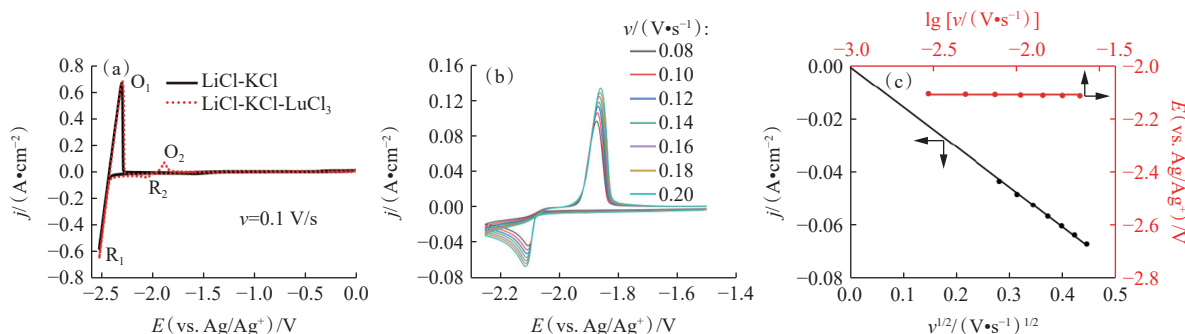


图2 W电极上LiCl-KCl和LiCl-KCl-LuCl₃熔盐体系的循环伏安曲线(a)、不同扫描速率(ν)下的循环伏安曲线(b)及扫描速率与阴极峰电位及峰电流之间的关系(c)

Fig. 2 Cyclic voltammetry curves of LiCl-KCl and LiCl-KCl-LuCl₃ molten salts on W electrode(a); cyclic voltammetry curves with different sweep speeds(ν)(b); relationship of sweep speed with cathode peak potential and peak current(c)

为了探究Lu在W电极上反应的可逆性和控制步骤, 进行不同扫描速率循环伏安测试(图2(b))。图2(b)显示, 随着扫描速率的不断增大, Lu(Ⅲ)在W电极上的还原峰和金属Lu的氧化峰电流均不断增加, 而峰电位几乎不变。图2(c)显示, 随着扫描速率的对数($\lg \nu$)的改变, 峰电位几乎不变, 证明Lu在W电极上的电极反应是可逆过程。此外, 阴极峰电流与扫描速率的开方($\nu^{1/2}$)呈一条过原点的直线, 证明电极反应由Lu(Ⅲ)在熔盐中的扩散控制。

针对可溶/不溶体系下的可逆反应, 可依据Berzins-Delachay方程计算扩散系数值, 如式(1)^[30]所示。为探究Lu(Ⅲ)浓度对扩散过程的影响, 测定了不同Lu(Ⅲ)浓度下的循环伏安曲线(图3(a))。利用ICP-OES测定Lu(Ⅲ)浓度, 每个浓度测定3次, 取平均数作为最终值。图3(a)显示, 随着

Lu(Ⅲ)浓度的不断增加, Lu的还原和氧化峰电流不断增大, 且沉积电位逐渐正移, 说明高浓度时Lu更容易沉积, 符合能斯特方程。图3(b)显示, 阴极峰电流与Lu(Ⅲ)浓度呈一条直线, 进一步证明Berzins-Delachay方程的适用性。

$$I_p = -0.6105Ac(nF)^{3/2}(RT)^{-1/2}D^{1/2}\nu^{1/2} \quad (1)$$

式中: I_p 表示峰电流, A; A 表示电极面积, 0.471 cm²; c 表示熔盐中Lu(Ⅲ)浓度, kmol/L; n 表示转移电子数, $n=3$; F 为法拉第常数, 96 500 C/mol; R 表示理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为温度, 773 K; D 是扩散系数, cm²/s; ν 为扫描速率, 0.1 V/s。当Lu(Ⅲ)浓度为 $2.38 \times 10^{-5} \sim 7.00 \times 10^{-5}$ kmol/L时, 利用式(1)计算Lu(Ⅲ)在熔盐中的扩散系数为 $1.03 \times 10^{-5} \sim 1.32 \times 10^{-5}$ cm²/s(表1), 与Bermejo等^[26]采用计时电位得到的实验结果一致。由表1可知, 随着Lu(Ⅲ)浓度增加, 扩散系数逐渐减小, 说

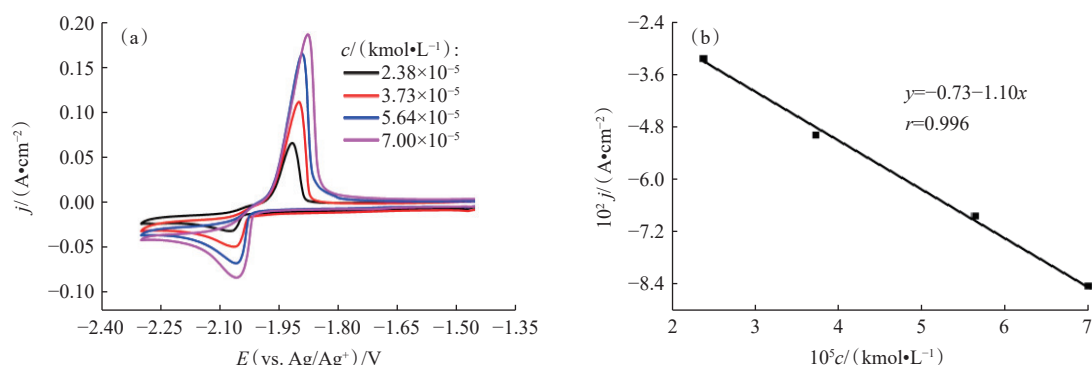


图3 不同Lu(Ⅲ)浓度的循环伏安曲线(a)及阴极峰电流与Lu(Ⅲ)浓度的关系(b)

Fig. 3 Cyclic voltammetry curves with different Lu(Ⅲ) concentration(a), and relationship between cathode peak current and Lu(Ⅲ) concentration(b)

表1 不同浓度下Lu(Ⅲ)的扩散系数

Table 1 Diffusion coefficients of Lu(Ⅲ) at different concentrations

$10^5 c / (\text{kmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^5 \text{ 扩散系数} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
2.38 ± 0.02	1.32
3.73 ± 0.01	1.27
5.64 ± 0.01	1.04
7.00 ± 0.03	1.03

注: $n=3$

明低浓度更有利于Lu(Ⅲ)在熔盐中的扩散传质。

2.2 Lu在Cu电极上的电化学行为

为探究Lu在活性Cu阴极上的去极化效应,在LiCl-KCl-LuCl₃熔盐中Cu电极上进行电化学测量,电极面积0.973 cm²。图4为Lu在W和Cu电极上的循环伏安对比图。由图4可知,在Cu电极上不仅检测到Li和Lu的还原氧化信号(R₁/O₁和R₂/O₂),还出现了R₃/O₃和R₄/O₄两对新的还原氧化

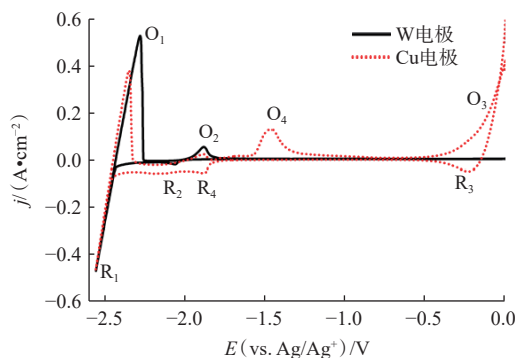


图4 LiCl-KCl-LuCl₃熔盐中W和Cu电极上的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of LiCl-KCl-LuCl₃ molten salt on W and Cu electrodes

化信号。其中,R₃/O₃归因于Cu的沉积和溶解^[31]。位于R₂/O₂和R₃/O₃之间的还原氧化峰R₄/O₄则对应于Lu-Cu金属间化合物的形成和溶解,证明Lu在Cu电极上可发生欠电位沉积。

采用不同终止电位的循环伏安和方波伏安曲线,进一步分析Lu-Cu金属间化合物的形成种类,结果示于图5。图5(a)显示,当终止电位为-2.2 V时,在R₃/O₃和R₂/O₂之间检测到三对氧化还原峰I/I'、II/II'和III/III',分别归因于三个Lu-Cu金属间化合物的形成和溶解。当终止电位依次升高时,还原峰I、II、III和氧化峰I'、II'、III'依次消失,证明还原峰I、II、III依次对应于氧化峰I'、II'、III'。然而,在循环伏安曲线中I'对应的还原信号不明显。因此,采用灵敏度更高的阴阳极方波伏安确认还原信号I的位置。首先,从高电位向低电位进行阴极方波扫描;当达到终点电位后,立即从低电位向高电位进行阳极方波扫描。从图5(b)中可以清晰地看到三个Lu-Cu金属间化合物的氧化还原峰I/I'、II/II'和III/III',与循环伏安结果相同。依据Lu-Cu二元合金相图^[32],773 K下Lu和Cu可以形成三种Lu-Cu金属间化合物,依次为Cu₅Lu、Cu₂Lu和CuLu。而金属间化合物中镧系元素含量越高,沉积电位越接近镧系元素本体沉积电位^[33-34]。因此,氧化还原峰I/I'、II/II'和III/III'分别对应于CuLu、Cu₂Lu和Cu₅Lu的形成和氧化。

2.3 Lu-Cu金属间化合物的热力学

金属间化合物的热力学参数,在一定程度上反映了合金形成的难易程度。开路计时电位是测定电极反应热力学数据常用的电化学技术,通过开路计时电位可以直接获取相关的平衡电位,

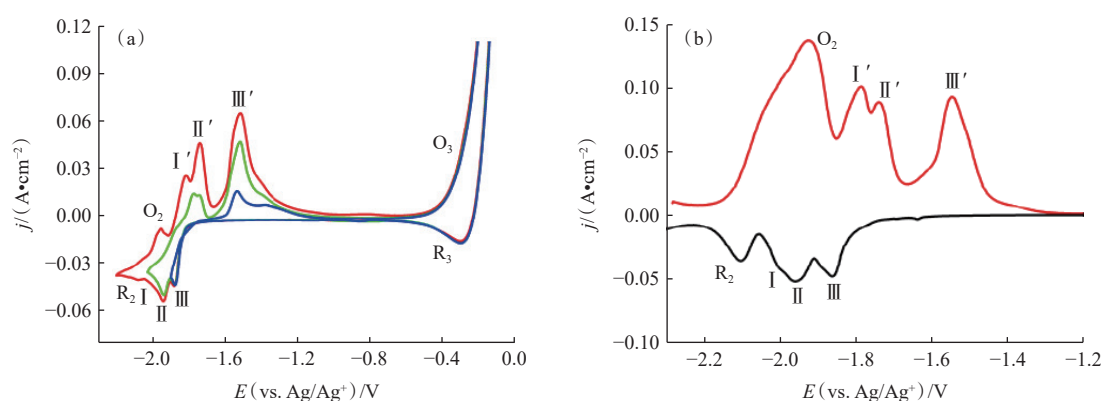
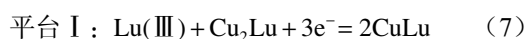
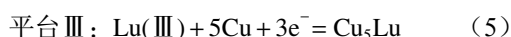
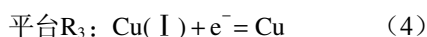
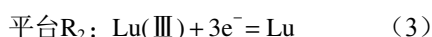
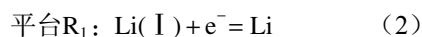


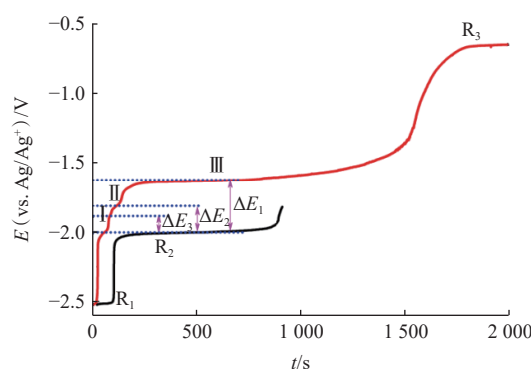
图5 不同终止电位的循环伏安曲线(a)及阴阳极方波伏安曲线(b)

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves with different termination potentials(a), anode and cathode square wave voltammetry curves(b)

并进一步计算偏摩尔吉布斯自由能($\Delta\bar{G}$)、活度(a)和标准摩尔生成吉布斯自由能($\Delta G_f^\ominus$)。图6显示了在LiCl-KCl-LuCl₃熔盐中-2.5 V恒电位沉积后, W(黑线)和Cu(红线)电极上的开路计时电位曲线。在Cu电极上, 开路计时电位曲线上检测到6个平台R₁、R₂、R₃、I、II和III。依据以上分析结果, 6个平台分别对应于Li/Li(I)、Lu/Lu(III)、Cu/Cu(I)、Cu₂Lu/CuLu、Cu₅Lu/Cu₂Lu和Lu(III)/Cu₅Lu两相共存的平衡电位, 反应式如下:



依据开路计时电位曲线, 得到各平台所对应的电位值, 即为两相共存状态下的平衡电位(E_{eq})。为了消除取值误差, 每个平台均进行3次

图6 W(黑线)和Cu(红线)电极上LiCl-KCl-LuCl₃熔盐的开路计时电位曲线Fig. 6 Open circuit chronopotentiometry curves of LiCl-KCl-LuCl₃ melt on W(black line) and Cu(red line) electrodes

取值, 以平均值作为最终数据。此外, 将相对Ag/Ag⁺的平衡电位转变为相对Lu/Lu³⁺的平衡电位(ΔE)以便获得更多的热力学参数, 结果列于表2。利用式(8)计算各Lu-Cu金属间化合物的偏摩尔吉布斯自由能和活度^[35]。

表2 Lu-Cu合金的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Lu-Cu alloys

平台	E_{eq} (vs. Ag/Ag ⁺)/V	ΔE (vs. Lu/Lu ³⁺)/V	$\Delta\bar{G}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	a_{Lu}
R ₂	-2.002±0.003			
III	-1.620±0.006	0.382±0.009	-110.6±2.6	3.36×10 ⁻⁸
II	-1.811±0.004	0.191±0.007	-55.3±2.0	1.83×10 ⁻⁴
I	-1.884±0.002	0.118±0.005	-34.2±1.5	4.92×10 ⁻³

注: $n=3$

$$\Delta\bar{G} = -nF\Delta E = RT \ln a \quad (8)$$

式中: $\Delta\bar{G}$ 表示偏摩尔吉布斯自由能, kJ/mol; ΔE 表示相对Lu/Lu³⁺的平衡电位, V; a 表示Lu在合金中的活度。表2显示, 随着合金中Lu含量的增加,

偏摩尔吉布斯自由能和Lu在合金中活度均逐渐增大, 证明富Cu相的Lu-Cu合金更容易形成。

依据对应公式, 对Lu-Cu合金的标准摩尔生成吉布斯自由能进行计算, 结果列于表3。表3

表3 Lu-Cu 合金的标准摩尔生成吉布斯自由能

Table 3 Standard molar Gibbs energies of formation for Cu-Lu alloys

合金	公式	$\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cu_5Lu	$\Delta G_f^\ominus (\text{Cu}_5\text{Lu}) = -3F\Delta E_1$	-110.6 ± 2.6
Cu_2Lu	$\Delta G_f^\ominus (\text{Cu}_2\text{Lu}) = \frac{3}{5} \left[\frac{2}{3} \Delta G_f^\ominus (\text{Cu}_5\text{Lu}) - 3F\Delta E_2 \right]$	-77.4 ± 2.3
CuLu	$\Delta G_f^\ominus (\text{CuLu}) = \frac{1}{2} [\Delta G_f^\ominus (\text{Cu}_2\text{Lu}) - 3F\Delta E_3]$	-55.8 ± 1.9

注: $n=3$

数据显示, Cu_5Lu 的标准摩尔生成吉布斯自由能最小, 证明 Cu_5Lu 是更易形成的 Lu-Cu 金属间化合物, 与 Dy-Cu 金属间化合物计算结果类似^[20]。

2.4 Lu-Cu 金属间化合物的动力学

电极过程动力学参数对电极反应速率有很大影响, 对电化学提取与分离、电极材料的选择具有重要意义。常用 Butler-Volmer 方程进行电极过程动力学数据分析(式(9))^[36]。当过电位 μ 小于 15 mV 时, 可将式(9)化简为式(10)。

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT}\right) \mu - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT}\right) \mu \right] \quad (9)$$

$$j = j_0 \left(\frac{n F}{RT} \right) \mu \quad (10)$$

式中: j 和 j_0 分别表示电流密度和交换电流密度, A/cm^2 ; α 表示传递系数; μ 表示过电位, V。图 7(a) 记录了过电位为 ± 5 mV 时, 不同温度下 Lu(III)/ Cu_5Lu 的极化曲线。由图 7(a) 可知, 实验温度越高, Lu(III)/ Cu_5Lu 的平衡电位越正。依据式(10)计算 Lu(III)/ Cu_5Lu 在不同温度下的交换电流密度, 结果列于表 4。此外, 依据交换电流密度可进

一步得到电极反应的电荷转移电阻 R_{ct} (式(11))。

表 4 结果显示, 交换电流密度随温度的升高而逐渐增大, 电荷转移电阻却逐渐减小, 说明高温有利于电极反应的发生。

$$R_{ct} = \frac{RT}{n F j_0} \quad (11)$$

图 7(b) 为交换电流密度的自然对数与温度倒数之间的关系, 发现它们呈一条直线, 符合 Arrhenius 方程, 如式(12)。依据图 7(b) 中直线斜率及式(12), 计算电极反应的活化能 $E_a = 23.5$ kJ/mol, 比 Lu 在 W 电极上的反应活化能 (28.79 kJ/mol)^[7] 更小, 证明 Cu 比 W 电极更有利于 Lu 的沉积, 与前述结果一致。

$$j_0 = A \exp(-E_a/RT) \quad (12)$$

2.5 Lu 在 Cu 电极上的分离

以上结果显示, Cu 电极可用于熔盐中 Lu(III) 的分离。恒电位和恒电流电解技术为电化学分离金属元素常用的方法。其中, 恒电流电解后期, 熔盐中目标离子浓度的降低会导致金属 Li 沉积, 降低库伦效率。而恒电位电解通过控制阴极电

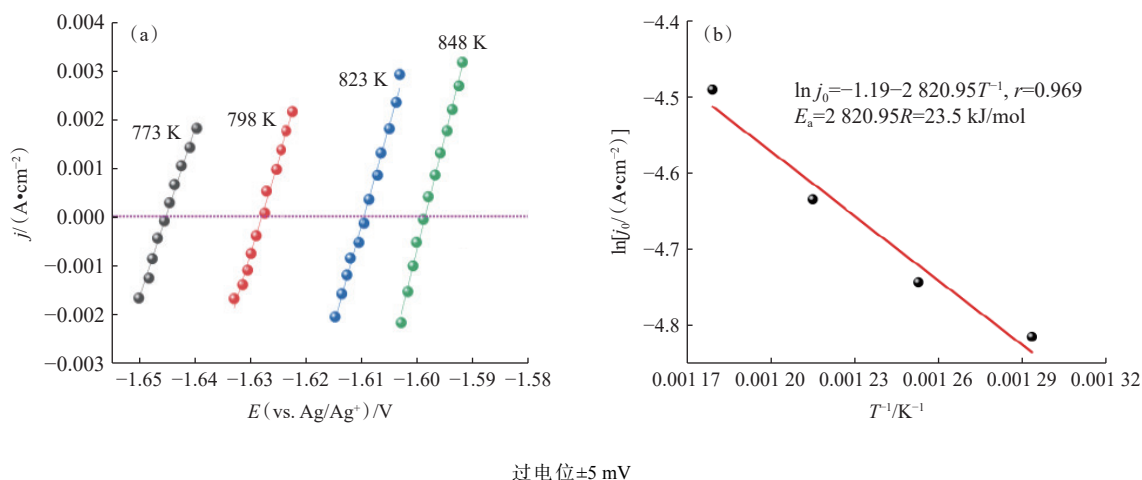


图7 Lu(III)/ Cu_5Lu 在不同温度下的极化曲线(a)及交换电流密度自然对数与温度倒数之间的关系(b)
Fig. 7 Polarization curves of Lu(III)/ Cu_5Lu at different temperatures(a); relationship between natural logarithm of exchange current density and reciprocal of temperature(b)

位,可实现金属的选择性沉积。因此,本研究采用恒电位电解进行Lu的分离,沉积电位为 -2.2 V 。图8为LiCl-KCl-LuCl₃熔盐中Cu电极上恒电位电解8 h的计时电流曲线。由图8可知,随着电解的持续进行,沉积电流先增加后减小。电解前3 100 s,沉积电流绝对值逐渐增加,这归因于Lu的沉积使工作电极表面积增大。从3 100 s到电解结束,沉积电流绝对值呈现逐渐减小的趋势,这主要是由熔盐中Lu(Ⅲ)浓度减少引起的。在8 000 s左右,电流出现了较大幅度的变化,这可能是由沉积产物的脱落或电极抖动导致的。当电解结束时,电流密度约为 -1 mA/cm^2 ,说明熔盐中的Lu(Ⅲ)几乎全部被还原。与此同时,电解过程每间隔2 h取一定的盐样品,并通过ICP-OES分析熔盐中的Lu(Ⅲ)浓度,依据式(13)计算Lu的提取率^[37],结果列于表5。

$$\eta_{\text{Lu}} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \quad (13)$$

式中: η_{Lu} 代表Lu的提取率; c_i 和 c_f 分别代表熔盐中初始和某时刻Lu(Ⅲ)的浓度, kmol/L。表5数据表明,随着电解时间的增加,熔盐中Lu(Ⅲ)浓

度减少,提取率逐渐增加。因电解开始时熔盐中Lu(Ⅲ)浓度较高,相同时间内,前期提取速率比后期高。当电解持续8 h时,提取率高达97.6%,证明Cu电极可以用于熔盐中Lu(Ⅲ)的高效分离。

表5 Cu电极上不同电解时间Lu的提取率

Table 5 Extraction rate of Lu on Cu electrode at different times

电解时间/h	$10^6 c / (\text{kmol} \cdot \text{L}^{-1})$	提取率/%
0	70.0	0
2	19.9	71.5
4	6.20	91.1
6	2.13	97.0
8	1.66	97.6

为了分析产物的成分及微观形貌,利用XRD和SEM-EDS对电解产物进行表征分析。图9显示了LiCl-KCl-LuCl₃熔盐中 -2.2 V 电解8 h产物的XRD图,从图9可以清晰地看出,产物由Cu和Cu₂Lu两相组成。Cu电极在实验条件下是固态,在电解过程中沉积的Lu不易在电极中扩散,导致Lu在Cu电极表面累积,从而形成含Lu量较高的Cu₂Lu。

表4 不同温度下Lu(Ⅲ)/Cu₂Lu的动力学参数Table 4 Kinetic parameters of Lu(Ⅲ)/Cu₂Lu at different temperatures

温度/K	$j_0 / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	R_{ct} / Ω
773	0.008 1	2.74
798	0.008 7	2.55
823	0.009 7	2.29
848	0.011 2	1.98

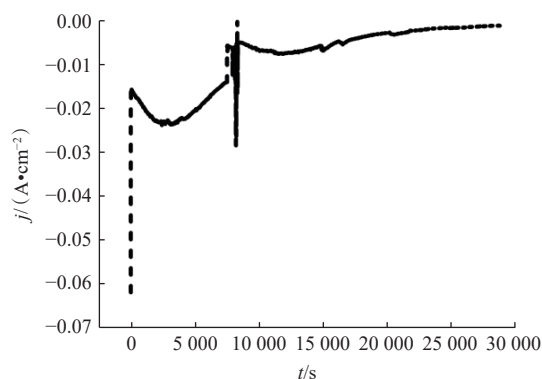
沉积电位 -2.2 V , 电解8 h

图8 恒电位电解的计时电流曲线

Fig. 8 Chronoamperometric curve of constant potential electrolysis

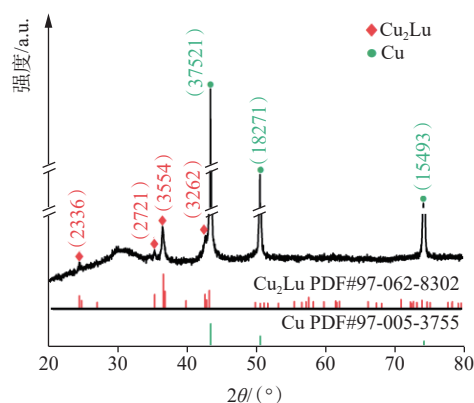
图9 恒电位(-2.2 V)电解8 h产物的XRD图Fig. 9 XRD pattern of product obtained by constant potential(-2.2 V) electrolysis for 8 h

图10显示了LiCl-KCl-LuCl₃熔盐中 -2.2 V 电解8 h产物截面的SEM-EDS图。由图10(a, b)可知,电解产物分为两层,外层(下部)厚度约为 $180\text{ }\mu\text{m}$ 。结合EDS图(图10(c, d))发现,Lu主要分布在外层,而内层几乎全是金属Cu。对图10(a)中的区域A进行EDS分析,该区域Cu和Lu的原子比为68.9:31.1,接近2:1,与XRD结果相吻合,证明电解产物为Cu₂Lu。

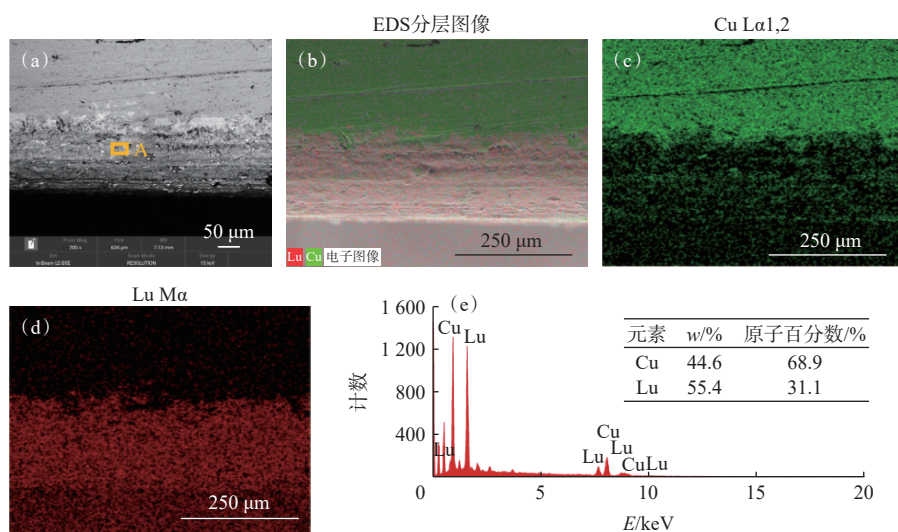


图 10 恒电位(-2.2 V)电解 8 h 产物的 SEM-EDS 图

Fig. 10 SEM-EDS maps of product obtained by constant potential(-2.2 V) electrolysis for 8 h

以上研究结果表明, Lu 在 Cu 电极上可发生去极化作用, 形成 Lu-Cu 合金, Cu 电极可实现 Lu 的高效分离。然而, 本工作仅针对熔盐体系中单一镧系元素 Lu 的电化学行为和分离展开研究, 实际乏燃料体系更为复杂, 如裂变产物种类繁多, 且含有大量的放射性核素, 可能影响电解体系的稳定性。基于此, 未来应深入探讨镧系元素与其他裂变产物的电化学分离研究, 研制耐辐照及抗腐蚀电解槽。此外, 乏燃料体量较大, 应积极开展中试及放大实验, 优化实验设备和电解参数。

3 结 论

在 LiCl-KCl 熔盐中, 采用不同的电化学方法研究 Lu 在 W 和 Cu 阴极上的电化学特性, 得到以下结论。

(1) Lu(III) 在 W 电极上经一步还原为 Lu, 电极反应为扩散控制的可逆过程, 且 Lu(III) 在熔盐中的扩散系数随着 Lu(III) 浓度的增加而逐渐减小。在 Cu 电极上, 确认 CuLu、Cu₂Lu 和 Cu₅Lu 三种 Lu-Cu 金属间化合物的生成。

(2) 通过开路计时电位和极化曲线测定了相应的热力学和动力学参数, 结果显示 Cu₅Lu 的标准摩尔生成吉布斯自由能最小, 证明 Cu₅Lu 更易形成。动力学数据表明, 实验温度越高, Lu(III)/Cu₅Lu 的交换电流密度越大, 而电荷转移电阻越小, 其反应活化能为 23.5 kJ/mol。

(3) 电化学分析结果显示, Lu 在 Cu 电极上的沉积电位比 W 电极上更正, 而反应活化能更小,

证明 Cu 电极更有利于 Lu 的沉积。采用恒电位电解分离 Lu, 发现 Lu(III) 在熔盐中的浓度随电解时间的增加而逐渐减少, 提取率逐渐增加, 电解 8 h 后 Lu 的提取率达到 97.6%。

(4) XRD 和 SEM-EDS 结果证明, 电解产物由 Cu 和 Cu₂Lu 两相组成。

本研究成果将填补镧系元素电化学数据的不足, 为镧钪分离提供基础数据。

参考文献:

- [1] 唐浩, 任一鸣, 邵浪, 等. 熔盐电解法乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(6): 385-396.
- [2] 林如山, 何辉, 唐洪彬, 等. 我国乏燃料干法后处理技术研究现状与发展[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(增刊 1): 115-125.
- [3] 张金宇, 林如山, 王有群, 等. LiCl-KCl-GaCl₃ 熔盐体系共沉积提取 Sm 的电化学[J]. 核化学与放射化学, 2023, 45(3): 201-208.
- [4] Ding L, Wang X, Yang S, et al. Electrochemical extraction mechanism of Nd on Ga-Al alloy electrode[J]. Sep Purif Technol, 2023, 306: 122543.
- [5] Zhang H, Du Q, Du X, et al. Selective extraction of Sm from LiCl-KCl molten salt into wasteforms via liquid bismuth[J]. Sep Purif Technol, 2023, 313: 123441.
- [6] Han W, Wang W, Li M, et al. Electrochemical separation of La from LiCl-KCl fused salt by forming La-Pb alloys[J]. Sep Purif Technol, 2021, 275: 119188.
- [7] Sun Q, Gong M, Wang J, et al. Kinetic and thermodynamic study of Lu on W and Zn electrodes and its electrochemical extraction[J]. J Alloys Compd, 2024, 977: 173269.
- [8] Yin T, Liu K, Liu Y, et al. Electrochemical and thermodynamic properties of Pr on the liquid Bi electrode

- in LiCl-KCl eutectic melt[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(10): D452-D460.
- [9] Wang S, Wei B, Li M, et al. Electrochemical behavior of Dy(III) on bismuth film electrode in eutectic LiCl-KCl melts[J]. *J Rare Earths*, 2018, 36(9): 1007-1014.
- [10] Han W, Ji N, Wang J, et al. Electrochemical formation and thermodynamic properties of Tb-Bi intermetallic compounds in eutectic LiCl-KCl[J]. *RSC Adv*, 2017, 7(50): 31682-31690.
- [11] Liu Y L, Ye G A, Liu K, et al. Electrochemical behavior of La(III) on the zinc-coated W electrode in LiCl-KCl eutectic[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 168: 206-215.
- [12] Li M, Wang J, Han W, et al. Electrochemical formation and thermodynamic evaluation of Pr-Zn intermetallic compounds in LiCl-KCl eutectic melts[J]. *Electrochim Acta*, 2017, 228: 299-307.
- [13] Liu Y L, Zhou W, Tang H B, et al. Diffusion coefficient of Ho^{3+} at liquid zinc electrode and co-reduction behaviors of Ho^{3+} and Zn^{2+} on W electrode in the LiCl-KCl eutectic[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 211: 313-321.
- [14] Yan Y D, Xu Y L, Zhang M L, et al. Electrochemical extraction of neodymium by co-reduction with aluminum in LiCl-KCl molten salt[J]. *J Nucl Mater*, 2013, 433(1-3): 152-159.
- [15] Su L L, Liu K, Liu Y L, et al. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl-KCl salts[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 147: 87-95.
- [16] Iida T, Nohira T, Ito Y. Electrochemical formation of Yb-Ni alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl-KCl-YbCl₃ system[J]. *Electrochim Acta*, 2003, 48(11): 1531-1536.
- [17] Wang Y, Li M, Zhang M, et al. Electrochemical deposition of praseodymium(III) and copper(II) and extraction of praseodymium on copper electrode in LiCl-KCl melts[J]. *J Solid State Electrochem*, 2018, 22(12): 3689-3702.
- [18] Liu Y H, Yan Y D, Zhang M L, et al. Electrochemical synthesis of Sm-Cu dendritic metal catalysts by co-reduction of Sm(III) and Cu(II) in LiCl-KCl-SmCl₃-CuCl₂ melt[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 772: 978-987.
- [19] Wang Y, Liu Y, Li M, et al. Extraction of gadolinium on Cu electrode from LiCl-KCl melts by formation of Cu-Gd alloys[J]. *Ionics*, 2019, 25(4): 1897-1909.
- [20] Han W, Li Z, Li M, et al. Electrolytic extraction of dysprosium and thermodynamic evaluation of Cu-Dy intermetallic compound in eutectic LiCl-KCl[J]. *RSC Adv*, 2018, 8(15): 8118-8129.
- [21] Han W, Li Z, Li M, et al. Electrochemical behavior and extraction of holmium on Cu electrode in LiCl-KCl molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(13): D934-D943.
- [22] Wang Y, Li M, Han W, et al. Electrochemical behaviour of erbium(III) and its extraction on Cu electrode in LiCl-KCl melts[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 3484-3494.
- [23] Li M, Liu B, Ji N, et al. Electrochemical extracting variable valence ytterbium from LiCl-KCl-YbCl₃ melt on Cu electrode[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 193: 54-62.
- [24] Nourry C, Massot L, Chamelot P, et al. Electrochemical reduction of Gd(III) and Nd(III) on reactive cathode material in molten fluoride media[J]. *J Appl Electrochem*, 2009, 39(6): 927-933.
- [25] Li P, Zhang M, Ji D, et al. Relationship between equilibrium potential and radius of lanthanides electrolyzed on the zinc cathode[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(12): 3027-3035.
- [26] Bermejo M R, Barrado E, Martínez A M, et al. Electrodeposition of Lu on W and Al electrodes: electrochemical formation of Lu-Al alloys and oxoacidity reactions of Lu(III) in the eutectic LiCl-KCl[J]. *J Electroanal Chem*, 2008, 617(1): 85-100.
- [27] Jiang T, Wang N, Peng S M, et al. Electrochemical formation of Mg-Lu alloy and alloy layer in molten LiCl-KCl[J]. *J Alloys Compd*, 2016, 658: 198-209.
- [28] Wang D D, Liu Y L, Zhong Y K, et al. Long-life mullite and boron nitride membranes Ag/AgCl and Pb/PbCl₂ reference electrodes for LiCl-KCl eutectic melt[J]. *J Electroanal Chem*, 2024, 952: 117949.
- [29] 纪德彬,刘尧,王朴,等. LiCl-KCl 体系中液态 Zn 阴极熔盐电解提取镨[J]. 核化学与放射化学, 2023, 45(3): 191-200.
- [30] Zhang H, Lv Z, Li S, et al. Electrochemical behavior and cathodic nucleation mechanism of molybdenum ions in NaCl-KCl[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 329: 125121.
- [31] Ding L, Yan Y, Smolenski V V, et al. Electrochemical studies based on the extraction of Zr on Cu electrode in the LiCl-KCl molten salt[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 279: 119683.
- [32] 唐仁政,田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构[M]. 长沙:中南大学出版社, 2009: 439.
- [33] Luo L X, Liu Y L, Liu N, et al. Electrochemical and thermodynamic properties of Nd(III)/Nd(0) couple at liquid Zn electrode in LiCl-KCl melt[J]. *Electrochim Acta*, 2016, 191: 1026-1036.
- [34] Zuo Y, She C F, Jiang F, et al. Evaluation of noble metals as reactive electrodes for separation of lanthanides from molten LiF-BeF₂[J]. *Green Chem*, 2023, 25(13): 5160-5171.
- [35] Wang C, Chen J, Li B, et al. Cathodic behavior of scandium(III) on reactive copper electrodes in LiF-CaF₂ eutectic molten salt[J]. *J Rare Earths*, 2022, 40(10): 1641-1650.
- [36] Zhang H, Liu Q, Novoselova A, et al. Electrochemical extraction of Pr on reactive Ga, Ga-Pb and Pb electrodes in molten NaCl-2CsCl eutectic[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 320: 124074.
- [37] Smolenski V, Novoselova A. Electrochemical extraction of uranium on the gallium and cadmium reactive electrodes in molten salt[J]. *Nucl Eng Technol*, 2024, 56(1): 42-47.