

# LiCl-KCl 中 Cs<sup>+</sup>对 La<sup>3+</sup>电化学行为的影响

罗 万<sup>1</sup>, 缪继东<sup>1</sup>, 杨大伟<sup>2</sup>, 刘雅兰<sup>2</sup>, 王东东<sup>2</sup>, 赵修良<sup>3,\*</sup>

1. 自贡市第四人民医院, 四川 自贡 643099; 2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049;  
3. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421000

**摘要:** 模拟研究了电解精炼时阳离子裂变产物(Cs<sup>+</sup>)累积在 LiCl-KCl 中对镧系元素(La)电化学行为的影响。首先, 采用循环伏安法测得 La<sup>3+</sup>在 W 电极上及液态 Ga 电极上的电化学性质, 结果显示在两种电极上其还原电位随着 Cs<sup>+</sup>浓度的增加逐渐负移。随后, 采用计时电位法研究了 La<sup>3+</sup>在熔盐中的扩散行为, 发现其扩散系数随着 Cs<sup>+</sup>的累积从  $1.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  减小到  $4.80 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。最后, 利用线性极化法和交流阻抗法研究了 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上的动力学性质, 结果显示随着 Cs<sup>+</sup>浓度增加, 交换电流密度( $i_0$ )从  $0.302 \text{ A}/\text{cm}^2$  减小到  $0.0845 \text{ A}/\text{cm}^2$ , 反应活化能( $E_a$ )从  $26.77 \text{ kJ}/\text{mol}$  增大到  $39.24 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。以上结果表明, Cs<sup>+</sup>在 LiCl-KCl 中累积时会改变 La<sup>3+</sup>的还原电位、影响还原反应速率。此外, 通过拟合交流阻抗谱的等效电路发现, 随着 Cs<sup>+</sup>浓度的增加电解质的物理性质也发生改变, 电解质的溶液电阻增大。

**关键词:** La<sup>3+</sup>; Cs<sup>+</sup>; LiCl-KCl; 液态 Ga 电极; 电化学行为

中图分类号: TL241.2; O646 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)06-0563-11

doi: 10.7538/hhx.2024.46.06.0563

## Effect of Cs<sup>+</sup> on Electrochemical Behavior of La<sup>3+</sup> in LiCl-KCl

LUO Wan<sup>1</sup>, MIAO Ji-dong<sup>1</sup>, YANG Da-wei<sup>2</sup>, LIU Ya-lan<sup>2</sup>, WANG Dong-dong<sup>2</sup>, ZHAO Xiu-liang<sup>3,\*</sup>

1. Zigong Fourth People's Hospital, Zigong 643099, China; 2. Institute of High Energy Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Nuclear Science and  
Technology, University of South China, Hengyang 421000, China

**Abstract:** The main objective of developing molten salt electrolysis refining technology is to achieve the effective separation of Ln/An elements. The examination of the electrochemical behavior of lanthanides, with a particular focus on La<sup>3+</sup> during electrolytic refining, provides valuable insights into the impact of accumulated cationic fission products, notably Cs<sup>+</sup>, on the electrochemical dynamics within a LiCl-KCl molten salt matrix. This investigation employed a comprehensive approach, utilizing advanced simulation techniques alongside experimental methodologies such as cyclic voltammetry, chronoamperometry, linear polarization, and electrochemical impedance spectroscopy, to elucidate the intricate interactions at play in this electrochemical environment. Preliminary evaluations of the electrochemical properties of La<sup>3+</sup> ions were conducted on both tungsten(W) and liquid gallium(Ga) electrodes using cyclic voltammetry. The results reveal a notable shift in the reduction potential of La<sup>3+</sup> towards more negative values as the

收稿日期: 2023-11-13; 修订日期: 2024-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21790373)

\* 通信联系人: 赵修良

concentration of  $\text{Cs}^+$  increases. This behavior can be ascribed to competitive ion interactions and modifications in the electrochemical milieu, which impede the reduction efficiency of  $\text{La}^{3+}$  ions. Subsequent experiments employing chronoamperometry were utilized to elucidate the diffusion behavior of  $\text{La}^{3+}$  ions within the molten salt matrix. The results demonstrate a marked decrease in the diffusion coefficient from  $1.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  to  $4.80 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  as  $\text{Cs}^+$  concentration escalated. This decline suggests a notable impediment to ion mobility, likely due to the increased viscosity and ion crowding within the electrolyte as  $\text{Cs}^+$  accumulates. Further kinetic analyses of the  $\text{La}^{3+}$  reduction on liquid Ga cathode were conducted utilizing linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The investigation reveals a substantial decrease in the exchange current density ( $i_0$ ) from  $0.302 \text{ A}/\text{cm}^2$  to  $0.0845 \text{ A}/\text{cm}^2$  with increasing  $\text{Cs}^+$  concentrations, indicating a marked deceleration in the kinetics of the reduction reaction. Concurrently, the activation energy ( $E_a$ ) for the reduction process increases from  $26.77 \text{ kJ}/\text{mol}$  to  $39.24 \text{ kJ}/\text{mol}$ , suggesting a heightened energetic barrier for the electrochemical transformation. In addition, equivalent circuit modeling of the alternating current impedance spectra indicates that the physical properties of the electrolyte are significantly altered by elevated  $\text{Cs}^+$  levels. Notably, an increase in solution resistance is observed, further supporting the conclusion that  $\text{Cs}^+$  presence considerably modifies the electrolyte characteristics, thus impacting the overall electrochemical behavior of lanthanides during refining processes. In summary, the accumulation of cationic fission products, particularly  $\text{Cs}^+$ , within a LiCl-KCl molten salt matrix profoundly influences the electrochemical properties and reaction kinetics associated with lanthanide reduction. This finding underscores the critical importance of thoroughly assessing these interactions to inform the design, optimization, and overall efficacy of electrolytic refining techniques employed in the separation and recovery of valuable lanthanides.

**Key words:**  $\text{La}^{3+}$ ;  $\text{Cs}^+$ ; LiCl-KCl; liquid Ga electrode; electrochemical behavior

乏燃料后处理是实现核能可持续发展的关键环节,而干法后处理技术因其流程短、设备紧凑、体积小等优势被认为是最有前景的后处理技术<sup>[1]</sup>,受到世界上核能强国的广泛关注。熔盐电解精炼技术是干法后处理的典型技术之一,它是以熔融的LiCl-KCl共晶盐/液态金属为介质,金属类乏燃料为阳极,并根据锕系元素(An)与镧系元素(Ln)之间的还原电位差实现Ln/An元素的分离<sup>[2-5]</sup>。

在电解精炼流程中,大部分的U在不锈钢阴极上回收,而剩余的U、Pu及次锕系元素则在液态Cd阴极上回收。然而研究结果<sup>[6-7]</sup>表明An/Ln在液态Cd阴极上的分离系数并不高,热力学性质也表明Cd并不是一种优异的电极材料。Yin等<sup>[8]</sup>报道了LiCl-KCl熔体中镧系元素(La、Ce、Pr、Nd)在液态Bi电极上的热力学和动力学性质,并为实际测量动力学参数提供了方法。Toda等<sup>[9]</sup>对比发现在Ga阴极上的铈(Ce)和U的分离效果优于Al、Bi、Cd阴极,且Ga具有较低的熔点更利于操作。Liu等<sup>[10]</sup>和Yang等<sup>[11]</sup>从物化性质、热力学性质等方面系统地研究了U/Ln在活性阴极材

料上的电化学行为,表明Ga是替代Cd的理想阴极材料。而Ln/An元素在Ga阴极中的动力学参数解释了粒子在电极表面的交换过程,对建立Ln/An元素在活性电极上的动力学模型极其重要<sup>[12-14]</sup>,但相关研究较少。

另外,随着电解精炼的持续进行,乏燃料中大量裂变产物(如锶(Sr)、铯(Cs)和钡(Ba)等)以离子态<sup>[15-17]</sup>溶解在电解质中,带来不确定的影响。Jiang等<sup>[18]</sup>和Yang等<sup>[19]</sup>研究了阴离子( $\text{F}^-$ )对 $\text{Nd}^{3+}$ 和 $\text{U}^{3+}$ 电化学行为的影响,发现 $\text{F}^-$ 能和 $\text{U}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ 进行配位形成大的离子团,进而导致扩散系数降低。而阳离子对An/Ln元素电化学行为影响的研究还很匮乏,因此本工作拟选取 $\text{Cs}^+$ 作为阳离子裂变产物,模拟研究电解精炼时 $\text{Cs}^+$ 对镧系元素电化学行为的影响。首先在W电极上使用循环伏安法(CV)和计时电位法(CP)研究 $\text{La}^{3+}$ 的电化学行为和离子扩散行为。接着,为了测得 $\text{La}^{3+}$ 在液态Ga阴极上的动力学参数并讨论阳离子裂变产物对其的影响,使用恒电流间歇滴定法(GITT)、电化学阻抗谱法(EIS)和线性极化法(LP)研究

La<sup>3+</sup>在液态 Ga 电极上动力学性质。最后,计算不同 Cs<sup>+</sup>浓度下 La<sup>3+</sup>在 LiCl-KCl 中的扩散系数、交换电流密度和反应速率常数等动力学参数。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站,瑞士万通公司;HG1500/750TS 型核级手套箱,Vigor 威格气体纯化科技(苏州)股份有限公司;GR2-270 型定制高温电阻炉,北京弗恩森电炉有限公司,工作电压 220 V,温差±5 K;JY 2000-2 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),法国 HORIBA 公司;DZF-6210 型真空干燥箱,北京莱凯博。

无水氯化锂(LiCl,纯度为 97.0%)、无水氯化钾(KCl,纯度为 99.5%)、金属镓(Ga,纯度为 99.9%)及金属铋(Bi,纯度为 99.99%)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O,分析纯),国药集团化学试剂北京有限公司;无水氯化镧(LaCl<sub>3</sub>,纯度为 99.9%)、无水氯化铯(CsCl,纯度为 99.5%),北京伊诺凯科技有限公司;钼丝(直径 $\phi=1$  mm,纯度为 99.99%)、钨丝( $\phi=1$  mm,纯度为 99.99%)和石墨棒( $\phi=6$  mm,光谱纯),北京恒远卓立科技发展有限公司;金属锂(Li,纯度 99.9%),Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;刚玉坩埚、刚玉套管(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,纯度 99%),唐山市宝田工业瓷厂;定制氮化硼套管(BN,纯度为 99.99%),福州赛瑞特新材料技术开发有限公司。实验用水为自制去离子水。实验所用的刚玉坩埚先用稀盐酸(HCl 质量分数低于 20%)浸泡,再用无水乙醇及去离子水充分洗涤并用真空干燥箱烘干。

### 1.2 电解质及电极的制备

**1.2.1 电解质的制备** 在纯氩气环境的核级手套箱中(水氧质量分数在 10<sup>-6</sup> 以下)制备实验所用熔盐电解质(LiCl-KCl-CsCl-LaCl<sub>3</sub>)。首先将 LiCl-KCl 混合盐(质量比为 44.8 : 55.2)置于氧化铝坩埚中于 423 K 温度下干燥 48 h 以除去水氧,再升温至 773 K,通过搅拌使混合盐充分熔融并用刚玉管蘸去表面漂浮的杂质。恒温 1 h 待熔盐体系稳定之后使用 W 电极为工作电极并在 -0.45 V(vs. Li/Li<sub>3</sub>Bi)的恒定电位下电解 4~5 h 以除去电解质中的金属杂质(镁、钙、铁等)。制备不同 Cs<sup>+</sup>浓度的熔体(LiCl-KCl-CsCl-LaCl<sub>3</sub>,总质量 60 g)作为实验对照。通过改变 CsCl 的质量分数来实现电解质

中 Cs<sup>+</sup>的浓度变化,并在相同的实验条件(母盐体积)下,计算加入相应质量的 LaCl<sub>3</sub> 使 La<sup>3+</sup>的浓度(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)保持一致。

**1.2.2 电极的制备** 工作电极为液态 Ga 电极,将液态 Ga 置于 10 mm×10 mm 的自制刚玉坩埚中,使用刚玉套管保护的钼丝( $\phi=1$  mm)作为导线(液体电极的表面积  $S=1.0$  cm<sup>2</sup>)<sup>[20]</sup>。W 电极为辅助电极,在使用前首先使用砂纸将金属外层的油性保护物质打磨干净,然后使用无水乙醇及超纯水充分洗涤并烘干即可。参比电极为 Li-Bi(Li/Li<sub>3</sub>Bi)合金电极,其制作细节在以往工作中<sup>[21]</sup>已有详细的报道。对电极为光谱纯的石墨棒,使用砂纸将石墨棒打磨至金属光泽,再用无水乙醇洗净并烘干。

### 1.3 电化学测试

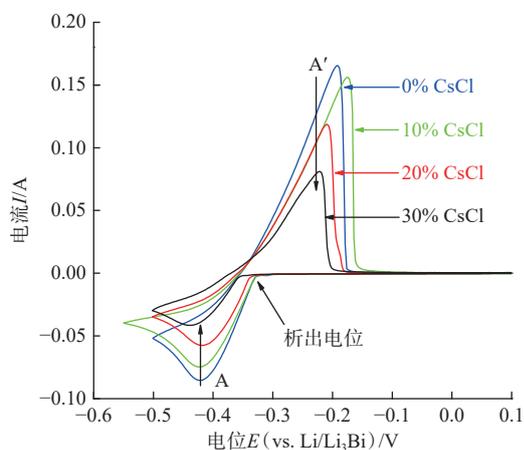
所有实验均在手套箱中开展并使用 Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站进行电化学测试。实验采用三电极体系,在电化学测量前留取盐样并用 JY 2000-2 型电感耦合等离子体发射光谱仪测得电解质中 La<sup>3+</sup>的实际浓度(为方便计算 La<sup>3+</sup>的动力学参数,特将浓度单位换算为 mol/cm<sup>3</sup>)。循环伏安法(CV)的测试分别在 W 电极和液态 Ga 电极上进行。首先在 W 电极上的扫描速率为 100 mV/s,扫描范围为 -0.55~0.5 V(vs. Li/Li<sub>3</sub>Bi);在液态 Ga 电极上的扫描速率为 50 mV/s,扫描范围为 0.1~1.5 V(vs. Li/Li<sub>3</sub>Bi)。计时电位测试的应用电流范围为 20~30 mA,测试时间为 0~25 s。在每次计时电位测试完成后,待系统稳定且电位回到初始值时,方可进行下一次测试。为了研究 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 电极上的还原动力学性质,首先利用恒电流间歇滴定法(GITT)将 La 金属还原至液态 Ga 阴极中,获得 La<sup>3+</sup>/La 电对在液态 Ga 阴极上的平衡电位。然后利用线性极化法(LP)及交流阻抗谱法(EIS)计算动力学参数。线性极化法是截取 Tafel 测试在平衡电位的±5 mV 范围内的数据,扫描速率为 0.01 mV/s。交流阻抗测试的频率范围为 0.01 Hz~10 kHz,测试电位在过电位 0~5 mV 范围,振幅为 10 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Cs<sup>+</sup>对 La<sup>3+</sup>电化学行为的影响

为了研究 Cs<sup>+</sup>对 La<sup>3+</sup>电化学行为的影响,利用循环伏安法得到了 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)熔盐体系中 La<sup>3+</sup>在 W 电极和液

态 Ga 电极上的循环伏安曲线。结果示于图 1。如图 1 所示, 773 K 时  $\text{La}^{3+}$  在 W 电极上的 CV 曲线中峰(A/A')为  $\text{La}^{3+}$  的氧化/还原峰。当 CsCl 的质量分数从 0 增加到 30% 时,  $\text{La}^{3+}$  还原反应的起始电位从  $-0.325\text{ V}$  负移到  $-0.355\text{ V}$ 。可以看到在较低的  $\text{Cs}^+$  浓度时对电位的影响不明显, 这与 Bagri 等<sup>[22]</sup> 的报道相符。此现象可能是由于  $\text{Cs}^+$  浓度的增加使 LiCl-KCl 电解质的黏度及等效阳离子半径发生了变化, 导致  $\text{La}^{3+}$  在熔盐中的活度系数减小因此还原电位负移<sup>[23]</sup>。电解精炼时还原电位的变化可能会影响电解的参数设置及电流效率, 降低 An 元素分离效率的同时还可能因为错误的电位导致 Ln 被还原<sup>[24]</sup>, 影响电解产物的纯度。



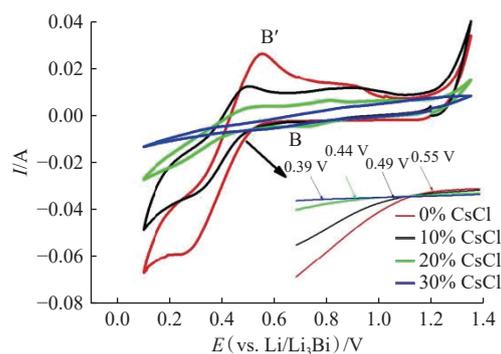
扫描速率 100 mV/s

图 1 773 K 下 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub> ( $2 \times 10^{-4}\text{ mol/cm}^3$ ) 熔盐体系中  $\text{La}^{3+}$  在 W 电极 ( $S=0.47\text{ cm}^2$ ) 上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of  $\text{La}^{3+}$  on W electrode ( $S=0.47\text{ cm}^2$ ) in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub> ( $2 \times 10^{-4}\text{ mol/cm}^3$ ) molten salt system at 773 K

图 2 所示为 773 K 温度下 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl 熔盐电解质中,  $\text{La}^{3+}$  在液态 Ga 阴极 (3.01 g,  $S \approx 1\text{ cm}^2$ ) 上的 CV 曲线。由图 2 可以看到一组明显的氧化还原峰, 其中峰 B 为  $\text{La}^{3+}$  在液态 Ga 阴极上的还原峰, 峰 B' 为 La 金属的氧化峰; 在  $\text{Cs}^+$  浓度为 0 的电解质中,  $\text{La}^{3+}$  在液态 Ga 阴极上的还原析出电位为 0.55 V, 接近于 Yang 等<sup>[11]</sup> 报道的 0.54 V。而随着电解质中  $\text{Cs}^+$  质量分数从 0 增加到 30%, 还原电位从 0.55 V 减小至 0.39 V (图 2 内插图)。

通过测量 CV 数据发现: 随着  $\text{Cs}^+$  在 LiCl-KCl 中不断累积,  $\text{La}^{3+}$  在 W 电极及液态 Ga 电极上的还



扫描速率 50 mV/s

图 2 773 K 下 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub> ( $2 \times 10^{-4}\text{ mol/cm}^3$ ) 熔盐体系在液态 Ga 电极 ( $3.01\text{ g}, S \approx 1\text{ cm}^2$ ) 上的氧化还原反应的 CV 图

Fig. 2 CV plots for redox reactions in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub> ( $2 \times 10^{-4}\text{ mol/cm}^3$ ) on liquid Ga cathode ( $3.01\text{ g}, S \approx 1\text{ cm}^2$ ) at 773 K

原电位均出现负移。根据  $\text{La}^{3+}$  在 W 电极上 CV 曲线中阴极峰面积减小的趋势可知,  $\text{La}^{3+}$  在 W 电极上还原速率随着  $\text{Cs}^+$  浓度增大而减少, 而  $\text{La}^{3+}$  的还原速率与其在熔盐中的扩散性质有关。因此, 电解质中  $\text{Cs}^+$  的累积可能对  $\text{La}^{3+}$  的扩散性质产生影响。

## 2.2 $\text{Cs}^+$ 对 $\text{La}^{3+}$ 的扩散性质的影响

采用计时电位法研究  $\text{Cs}^+$  在 LiCl-KCl 中累积对  $\text{La}^{3+}$  扩散性质的影响。图 3 为 773 K 下 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub> ( $2 \times 10^{-4}\text{ mol/cm}^3$ ) 电解质中,  $\text{La}^{3+}$  在 W 电极上的计时电位曲线。图 3(a、b、c、d) 四组计时电位曲线在  $-0.35 \sim -0.4\text{ V}$  电位区间出现第一个电位平台, 对应为  $\text{La}^{3+}$  还原为 La 金属的过程。计时电位曲线中  $\text{La}^{3+}$  的还原电位区间与在 CV 曲线中  $\text{La}^{3+}$  的阴极峰电位区间大致相同, 而与对应电解质体系中的 CV 曲线相比,  $\text{La}^{3+}$  在计时电位曲线中的析出电位 (分别为图 3(a):  $-0.341\text{ V}$ 、图 3(b):  $-0.349\text{ V}$ 、图 3(c):  $-0.358\text{ V}$ 、图 3(d):  $-0.371\text{ V}$ ) 更负, 这是因为恒电流对 W 电极产生的极化效应所致。由图 3 可以看到, 在  $\text{La}^{3+}$  的还原电位平台之后阴极电位迅速增加, 当电位达到 Li 金属析出的电位值时, 开始出现第二个电位平台, 即为  $\text{Li}^+$  还原为 Li 金属的平台<sup>[25]</sup>。根据文献 [26] 中的方法确定  $\text{La}^{3+}$  还原为 La 金属的过渡时间 ( $\tau$ )。由图 3 给出的计时电位数据得到电流  $I$  与  $\tau^{-1/2}$  的线性关系示于图 4。如图 4 所示, 计时电位测试的应用电流 ( $I$ ) 与过渡时间的平方根 ( $\tau^{-1/2}$ ) 之间有着良好

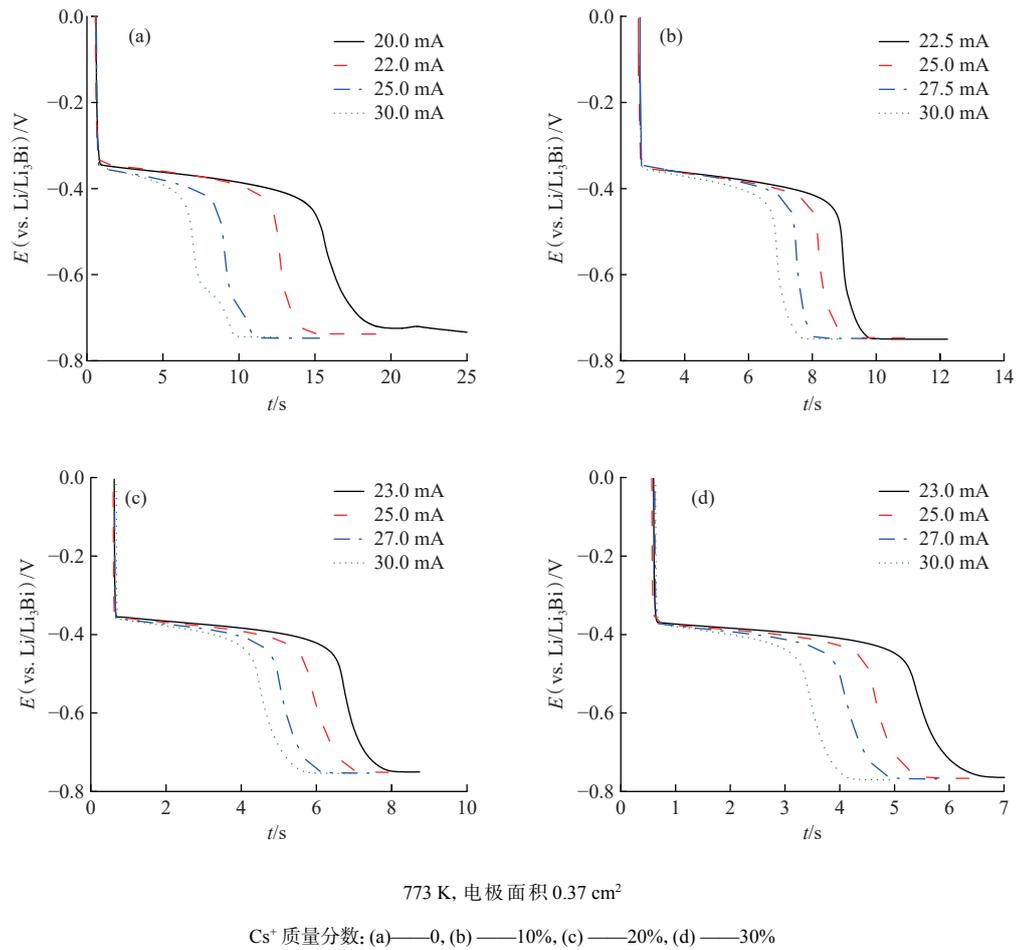


图3 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)熔盐体系中La<sup>3+</sup>在W电极上的计时电位曲线  
Fig. 3 Chronopotentiograms of La<sup>3+</sup> on W electrode in molten LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)

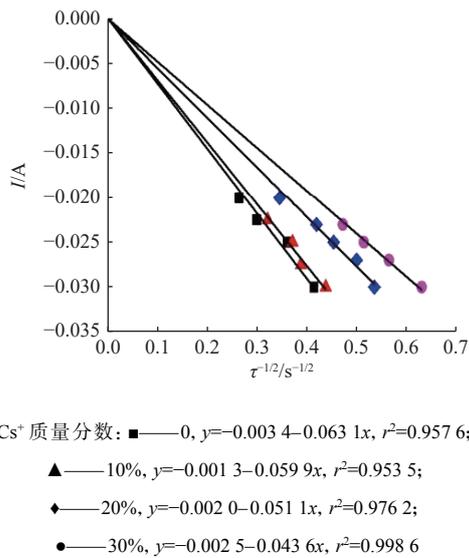


图4 由图3给出的计时电位数据得到I与τ<sup>-1/2</sup>的线性关系  
Fig. 4 Linear relationship of I versus τ<sup>-1/2</sup> for chronopotentiometric data given in Fig. 3

的线性反比关系, 这表明La<sup>3+</sup>的还原过程受扩散控制。因此可用Sand方程<sup>[27]</sup>计算La<sup>3+</sup>在LiCl-

KCl-(0~30%)CsCl电解质中的扩散系数。在Sand方程中, La<sup>3+</sup>的扩散系数由I与τ<sup>-1/2</sup>的斜率求出:

$$I\tau^{1/2} = 0.5nFS cD^{1/2}\pi^{1/2} \quad (1)$$

式中: I为应用电流, A; τ为过渡时间, s; n为转移电子数; F为法拉第常数, C/mol; S为电极面积, cm<sup>2</sup>; c为La<sup>3+</sup>的浓度, mol/cm<sup>3</sup>; D为扩散系数, cm<sup>2</sup>/s。根据图4中拟合直线的斜率, 计算得到了773 K时4个熔盐体系中La<sup>3+</sup>的扩散系数。结果发现, La<sup>3+</sup>在LiCl-KCl-0%CsCl中的扩散系数为1.08×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, 略小于Tang等<sup>[25]</sup>的计算结果, 这种差异可能是由La<sup>3+</sup>浓度及电极面积测量误差引起的。图5为LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)熔盐中La<sup>3+</sup>的扩散系数(D)与Cs<sup>+</sup>浓度的关系。如图5所示, 随着电解质中Cs<sup>+</sup>质量分数由0增加到30%, La<sup>3+</sup>的扩散系数从1.08×10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s减小至4.80×10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s, 并遵循一定的线性关系。这表明, Cs<sup>+</sup>在LiCl-KCl中不断累积, 影响了La<sup>3+</sup>在电解质中的扩散过程, La<sup>3+</sup>的还原反应使传质效应的影响将更严重。

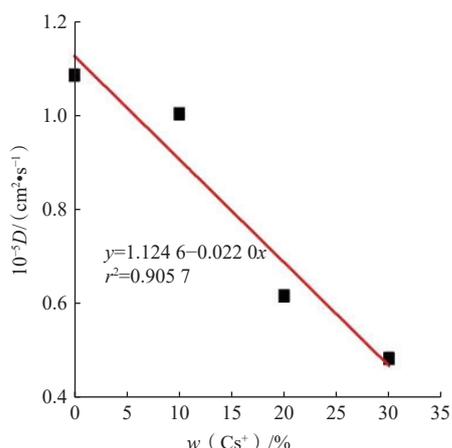


图5 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>)熔盐体系中La<sup>3+</sup>的扩散系数( $D$ )与Cs<sup>+</sup>浓度的线性关系

Fig. 5 Linear relationship of diffusion coefficient of La<sup>3+</sup> versus concentration of Cs<sup>+</sup> in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>) melt

## 2.3 Cs<sup>+</sup>对La<sup>3+</sup>动力学性质的影响

**2.3.1 线性极化法** 交换电流密度( $i_0$ )是研究电解质中活性粒子氧化还原反应的重要动力学参数,对电解精炼流程中物种的监测及装置的保护都十分重要。采用线性极化法(LP)研究了LiCl-KCl-(0~30%)CsCl中La<sup>3+</sup>/La电对在液态Ga阴极上的反应动力学性质。LP法是将Butler-Volmer方程应用在极小过电位情况时的一种推导,该方程是描述和模拟电解精炼及电解沉积过程的重要方程之一<sup>[28]</sup>,如式(2)所示:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (2)$$

在极小的过电位时,Butler-Volmer方程可以简化为以下形式:

$$i = i_0 \left( \frac{n F}{RT} \right) \eta \quad (3)$$

式中: $i$ 为电流密度, A/cm<sup>2</sup>;  $i_0$ 为交换电流密度, A/cm<sup>2</sup>;  $\alpha$ 为电荷转移系数;  $F$ 为法拉第常数, C/mol;  $R$ 为摩尔气体常数, J/(mol·K);  $T$ 为温度, K;  $\eta$ 为过电位, V。在式(3)中可以看到 $i$ 与 $\eta$ 成线性关系,因此拟合 $i$ - $\eta$ 的斜率便可反求出 $i_0$ 。动力学性质的研究是在氧化还原反应处于动态平衡时开展的,因此在进行LP测试之前首先利用恒电流间歇滴定法(GITT)获得了La<sup>3+</sup>/La电对在液态Ga阴极中的平衡电位。为了不引起液态Ga阴极表面La<sup>3+</sup>的局部浓差极化,须控制滴定的次数。所以在第3次滴定完成后获得的稳定电位即

为此时La<sup>3+</sup>/La电对在液态Ga阴极中的平衡电位<sup>[11]</sup>。在773 K下通过3次恒电流间歇滴定后(电流 $I=10$  mA; 时间 $t=100$  s),液态Ga阴极中沉积了3 C的La金属(假设电流效率为100%),并记录电位随时间的变化曲线,结果示于图6。由图6可以看到,随着La金属沉积在液态Ga阴极中的库仑量增加,La<sup>3+</sup>/La电对的平衡电位逐渐负移,这与Yang等<sup>[11]</sup>报道一致。图7所示为723~873 K范围内La<sup>3+</sup>/La电对在液态Ga阴极上的线性极化曲线。根据图中LP曲线的斜率,计算得到了LiCl-KCl-(0~30%)CsCl中La<sup>3+</sup>在液态Ga阴极上还原反应的 $i_0$ 值。为了更为直观地显示出CsCl的质量分数以及温度变化对 $i_0$ 值的影响,将其与 $i_0$ 值作图示于图8。从图8可以看到:同一温度时的 $i_0$ 值随着Cs<sup>+</sup>的浓度增加而减小;而Cs<sup>+</sup>浓度不变时, $i_0$ 值随着温度的增加而变大。此结果表明在液态Ga阴极中La<sup>3+</sup>/La电对的 $i_0$ 值与温度成正相关,而当Cs<sup>+</sup>在电解质中不断累积时,La<sup>3+</sup>还原反应的动力学性质受到影响,反应的 $i_0$ 值减小。

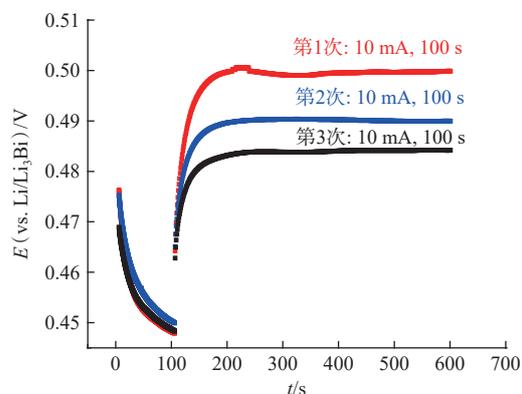


图6 773 K恒电流间歇滴定后La<sup>3+</sup>/La在液态Ga阴极上(Ga: 3.02 g,  $S \approx 1$  cm<sup>2</sup>)的平衡电位

Fig. 6 Equilibrium potential of La<sup>3+</sup>/La on liquid Ga cathode (Ga: 3.02 g,  $S \approx 1$  cm<sup>2</sup>) after GITT at 773 K

**2.3.2 交流阻抗谱法** 交流阻抗谱也称电化学阻抗谱(EIS),是用于分析电沉积机理和反应动力学性质的重要电化学技术,与LP法相比,EIS技术可以得到更为详细的动力学信息,例如通过EIS测试可以得到电解质的溶液电阻( $R_s$ )、电极表面还原反应的电荷转移电阻( $R_p$ )、双电层的电容( $C_d$ )等动力学参数<sup>[29]</sup>。为了更深入地研究Cs<sup>+</sup>在电解质中累积时对La<sup>3+</sup>在液态Ga阴极上的动力学性质的影响,采用EIS技术测量La<sup>3+</sup>在液态

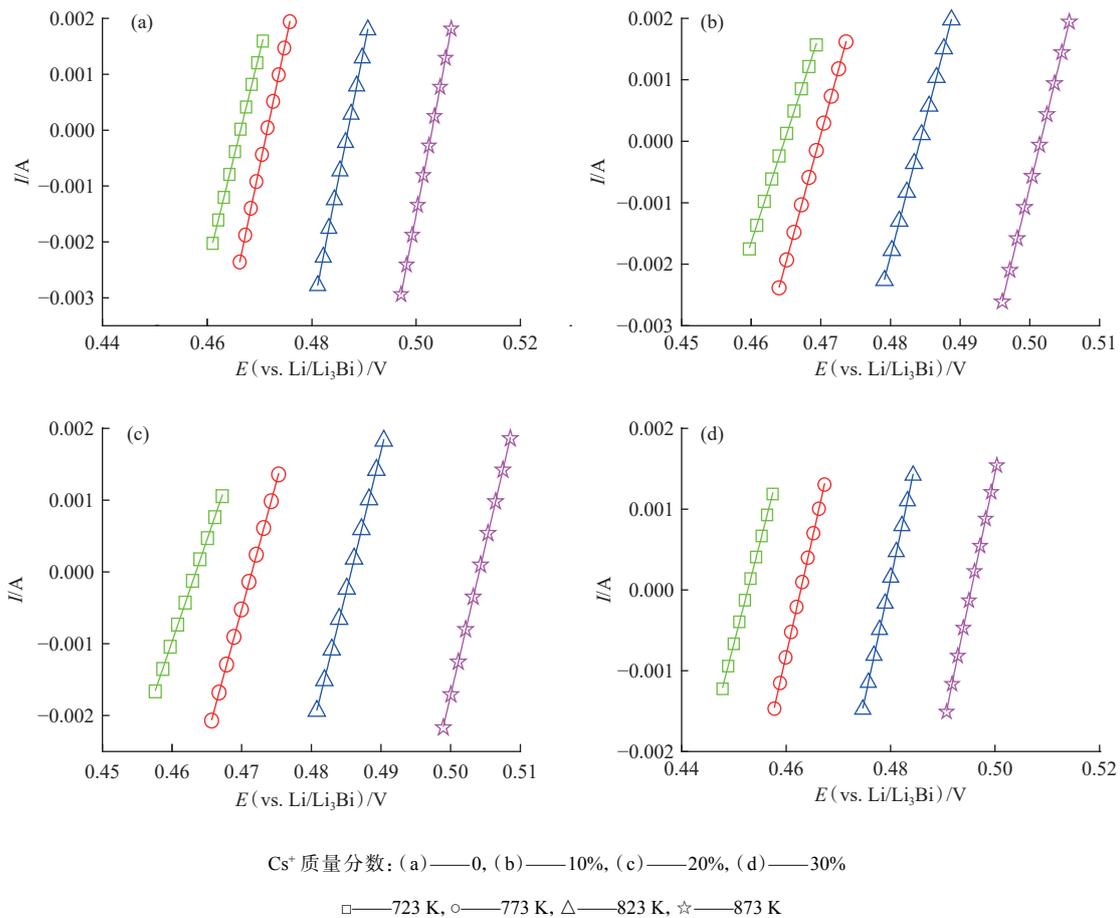


图7 723~873 K下 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)熔盐体系中 La<sup>3+</sup>/La 在液态 Ga 阴极上的线性极化曲线  
 Fig. 7 LP curves of La<sup>3+</sup>/La on liquid Ga cathode measured at temperature from 723 K to 873 K in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>) melt

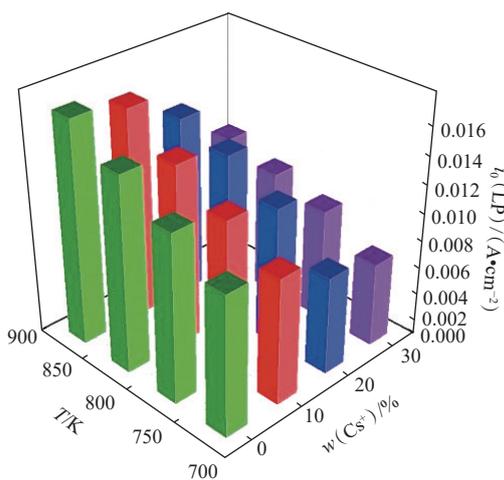
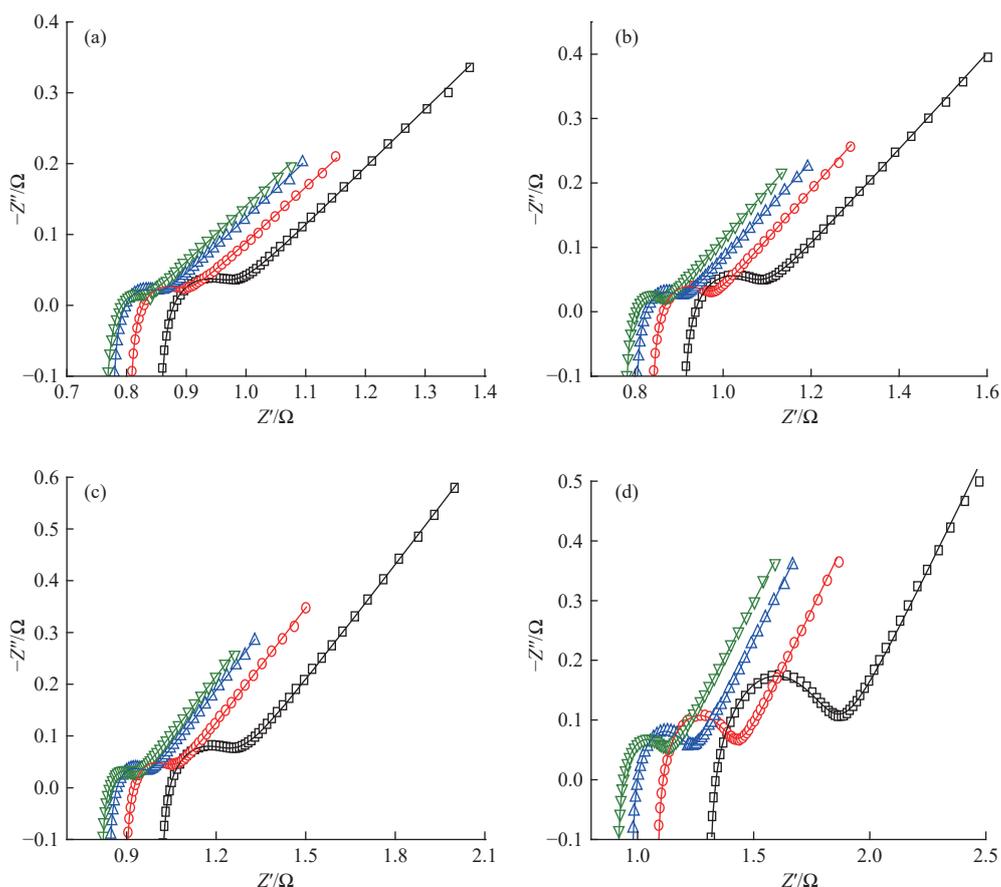


图8 利用LP法计算得到 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>)熔盐体系中 La<sup>3+</sup>/La 在液态 Ga 阴极上的交换电流密度 i<sub>0</sub>  
 Fig. 8 Exchange current density by LP method of La<sup>3+</sup>/La on liquid Ga cathode in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>(2×10<sup>-4</sup> mol/cm<sup>3</sup>) melt

Ga 阴极上的动力学参数。图9为在723~873 K 范围下 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl 电解质中, La<sup>3+</sup>/La 电对在液态 Ga 阴极上还原反应的 Nyquist 图。由图9可以看到, 每个 Nyquist 图均是由高频区的一个半圆和低频区的一条斜率为45°的直线构成, 表明还原反应受电化学控制和传质控制<sup>[30]</sup>。而为了更有效地提取 Nyquist 图中包含的动力学信息, 拟合了相应的等效电路, 图10为773 K时4个熔盐体系中电化学电池所对应的等效电路。在图10中, L 是电感元件, 用于补偿因测量系统的接触不良或参比电极反应过慢等引起的电感; R<sub>s</sub> 和 R<sub>p</sub> 分别代表电解质的溶液电阻和电极表面氧化还原反应的电荷转移电阻(Ohm)。等效电路中的两个常相位元件(CPE)分别用于补偿双层电容(C<sub>d</sub>)和 Warburg 阻抗(Z<sub>w</sub>)与理想值的偏差<sup>[11]</sup>。CPE 的阻抗有以下定义:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^m} \quad (4)$$



频率 0.01 Hz~10 kHz, 数据点代表实测值, 实线为拟合值;  $Z'$  为电解质阻抗的实部,  $-Z''$  为电解质电阻的虚部;

□—723 K, ○—773 K, △—823 K, ▽—873 K

Cs<sup>+</sup> 质量分数: (a)——0, (b)——10%, (c)——20%, (d)——30%

图9 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>) 熔盐体系中 La<sup>3+</sup> 在液态 Ga 阴极上实测和拟合得到的 Nyquist 图

Fig. 9 Measured and fitted Nyquist plots for La<sup>3+</sup> in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>) melt on liquid Ga cathode

式中:  $Y_0$  为 CPE 的导纳,  $1/(\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ;  $m$  表示模量;  $\omega$  表示角频率;  $j = \sqrt{-1}$ 。根据  $m$  的不同取值 CPE 可表示不同的元件, 当  $m=0$  时, 它代表一个电阻; 当  $m=1$  时, 它代表一个电容值为  $C$  的电容; 当  $m=-1$  时, 它代表一个电感系数为  $L$  的电感器; 当  $m=0.5$  时, CPE 可代表半无限扩散引起的 Warburg 阻抗。在图 10 的电路中, CPE 的  $m$  值均在 0.4 和 0.7 左右, 而考虑到“弥散效应”的存在<sup>[31]</sup>, 这里将  $m$  值分别取为 0.5 和 1。因此, 与  $R_p$  串联的 CPE 表示为 Warburg 阻抗, 与  $R_p$  并联的 CPE 表示为双电层电容。从等效电路图中可知, 随着 LiCl-KCl 中 Cs<sup>+</sup> 浓度逐渐变大, 电解质的溶液电阻 ( $R_s$ ) 从 799 mΩ 增大到 1.07 Ω。这表明随着 Cs<sup>+</sup> 的累积, LiCl-KCl 电解质的物理性质发生了改变, 导电性变差。同时电极表面电荷转移电阻 ( $R_p$ ) 也从 93.6 mΩ 增加到了 331 mΩ。根据图中的  $R_p$  值,

利用式(5)可得到交换电流密度  $i_0$  及反应速率常数  $k^0$ :

$$R_p = \frac{RT}{nSF i_0} = \frac{RT}{n^2 F^2 S k^0 c^{1-\alpha} (\text{La}^{3+})}, \quad (5)$$

式中:  $R$  为摩尔气体常数, J/(mol·K);  $T$  为温度, K;  $F$  为法拉第常数, C/mol;  $n$  为电子转移数;  $S$  为电极面积, cm<sup>2</sup>;  $k^0$  为反应速率常数, cm/s;  $c(\text{La}^{3+})$  为 La<sup>3+</sup> 的浓度, mol/cm<sup>3</sup>;  $\alpha$  为电荷转移系数, 取为 0.5。图 11 为 723~873 K 时采用 EIS 法测得的 La<sup>3+</sup> 在液态 Ga 阴极上还原反应的交换电流密度与 Cs<sup>+</sup> 浓度及温度的直方图, 图 11 中显示的变化趋势与 LP 法得到的一致。根据计算发现, 在 773 K 的 LiCl-KCl-0%CsCl 中 La<sup>3+</sup>/La 电对的  $i_0$  值为 0.302 A/cm<sup>2</sup>, 与 Yang 等<sup>[11]</sup> 报道的  $i_0$  值在数量级上保持一致。但随着 Cs<sup>+</sup> 浓度的增加,  $i_0$  值从 0.302 A/cm<sup>2</sup> 减小到 0.084 5 A/cm<sup>2</sup>, 这说明了 Cs<sup>+</sup> 的累积明显降低了

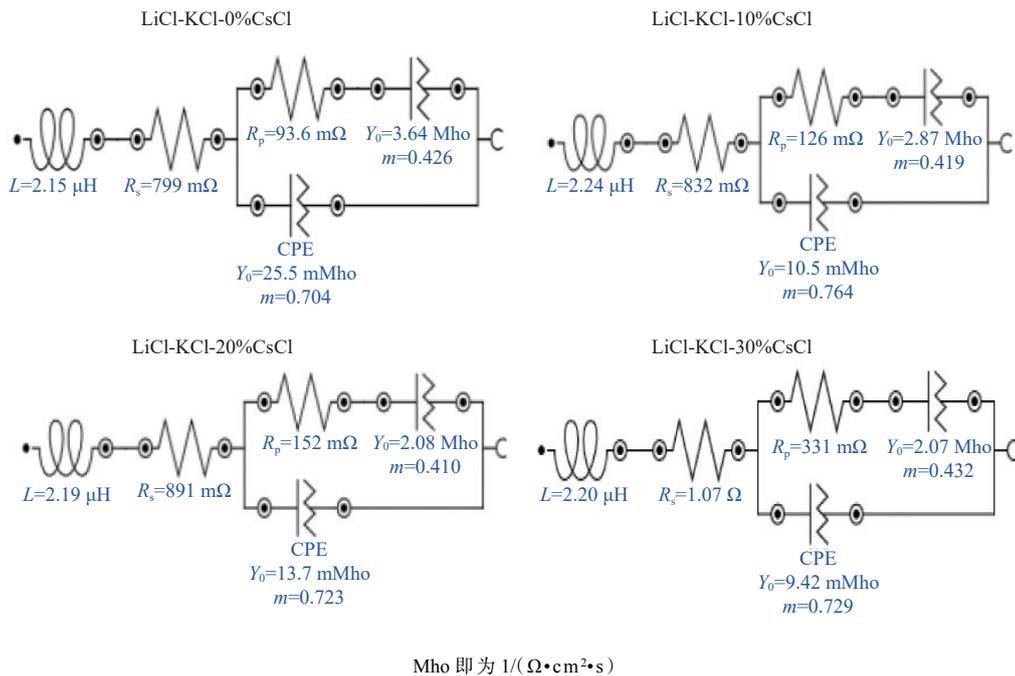


图 10 773 K 时 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>) 熔盐体系在液态 Ga 阴极上的电化学电池等效电路图  
 Fig. 10 Equivalent circuit diagram of electrochemical cell with LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub> salts on liquid Ga cathode at 773 K

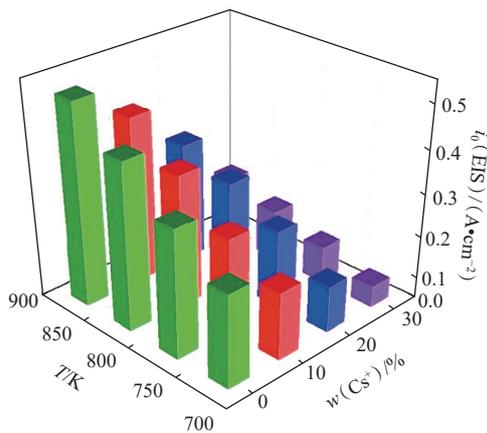


图 11 利用 EIS 法得到 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>) 熔盐体系中 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上的交换电流密度  $i_0$   
 Fig. 11 Exchange current density by EIS method of La<sup>3+</sup> on liquid Ga cathode in LiCl-KCl-(0-30%) CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>) melt

La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上还原为 La 金属的反应速率。由式(5)计算得到 La<sup>3+</sup>/La 电对在液态 Ga 阴极上的反应速率常数( $k^0$ ), 示于图 12(a)。由图 12(a) 可以看到, 在同一温度时  $k^0$  随着 Cs<sup>+</sup>浓度增加而减小。根据温度与  $k^0$  的阿伦尼乌斯定律计算得到 La<sup>3+</sup>还原为 La 金属的反应活化能  $E_a$ , 结果示于图 12(b)。如图 12(b)所示, 随着电解质中 Cs<sup>+</sup>浓度的不断增加,  $E_a$  值从 26.77 kJ/mol 增加到

39.24 kJ/mol。反应活化能不断增大表明了 Cs<sup>+</sup>的浓度增大使 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上的还原反应需要更大的能量才得以进行, 这种变化体现为  $i_0$  值和  $k^0$  值的减小。通过采用两种瞬态电化学方法研究了 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl 中 Cs<sup>+</sup>对 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上动力学性质的影响, 发现 Cs<sup>+</sup>的累积不仅抑制 La<sup>3+</sup>的扩散行为还改变了电解质的物理性质, La<sup>3+</sup>的还原反应受传质的影响随着 Cs<sup>+</sup>的累积变得更加严重, 反应速率减慢。而 EIS 与 LP 法得到的  $i_0$  在数量级上存在的差异是由于两种不同的电化学方法导致, 且 Butler-Volmer 方程在计算  $i_0$  时忽略了传质的影响, 带来更大的误差。因此采用 EIS 测得的  $i_0$  更能准确地反映交换电流密度真实的数值, 同时 EIS 的实验结果也反映出阳离子裂变产物累积对电解质物理性质的影响, 而这在实际的电解精炼中是值得重视的问题。

### 3 结 论

在 723~873 K 下, 在两种电极材料上通过循环伏安法、计时电位法、交流阻抗法等多种电化学技术联用模拟研究了 LiCl-KCl 中 Cs<sup>+</sup>对镧系元素电化学行为及动力学性质的影响。得到以下结论:

(1) 随着 Cs<sup>+</sup>浓度的增加, La<sup>3+</sup>在 W 电极、液态 Ga 阴极上的还原电位逐渐负移, La<sup>3+</sup>在电解质

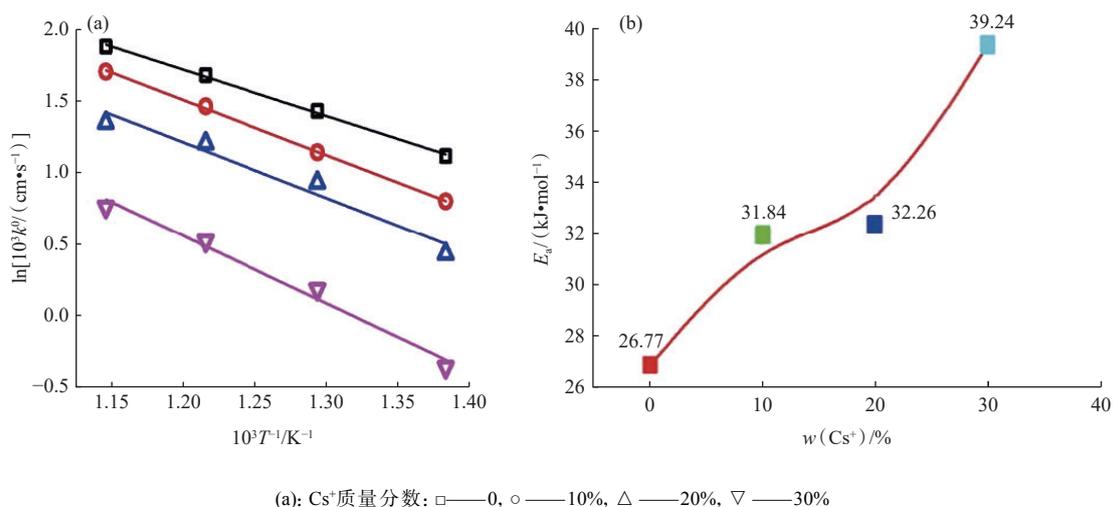


图 12 LiCl-KCl-(0~30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>)中 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上的反应速率常数(a)及反应活化能(b)

Fig. 12 Reaction rate constant(a) and activation energy(b) of La<sup>3+</sup> on liquid Ga cathode in LiCl-KCl-(0-30%)CsCl-LaCl<sub>3</sub>( $2 \times 10^{-4}$  mol/cm<sup>3</sup>)

中的扩散系数减小, La<sup>3+</sup>/La 电对在液态 Ga 阴极上交换电流密度及反应速率常数均减小, 此时 La<sup>3+</sup>在液态 Ga 阴极上还原反应需要更大的能量才得以进行;

(2) 在电解精炼中, 阳离子裂变产物 Cs<sup>+</sup>溶解累积在电解质中对 Ln/An 元素的电化学行为及动力学性质影响较大; 因此, 在实际的电解精炼中必须考虑离子态裂变产物对电解质组分的影响, 继而影响 Ln/An 元素分离、An 元素提取;

(3) 在液态 Ga 阴极上开展 La<sup>3+</sup>的动力学性质研究可为在活性电极上提取 U、Pu 以及次锕系元素提供基础数据和动力学研究方法, 以更好地理解 and 预测干法后处理过程中的复杂化学和物理过程, 从而优化操作条件和过程设计。

#### 参考文献:

- [1] Simpson M. Developments of spent nuclear fuel pyroprocessing technology at Idaho National Laboratory[R]. United States: Idaho National Lab, 2012.
- [2] Kinoshita K, Inoue T, Fusselman S P, et al. Electrodeposition of uranium and transuranic elements onto solid cathode in LiCl-KCl/Cd system for pyrometallurgical partitioning[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2003, 40(7): 524-530.
- [3] 张金宇, 林如山, 王有群, 等. LiCl-KCl-GaCl<sub>3</sub> 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] 孟照凯, 林如山, 王有群, 等. LiCl-KCl 熔盐中 Pu<sup>3+</sup>在 Al 阴极上的电化学行为[J]. *核化学与放射化学*, 2023, 45(2): 133-138.
- [5] 纪德彬, 刘尧, 王朴, 等. LiCl-KCl 体系中液态 Zn 阴极熔盐电解提取镭[J]. *核化学与放射化学*, 2023, 45(3): 191-200.
- [6] Souček P, Malmbeck R, Nourry C, et al. Pyrochemical reprocessing of spent fuel by electrochemical techniques using solid aluminium cathodes[J]. *Energy Procedia*, 2011, 7: 396-404.
- [7] 林如山, 王有群, 何辉, 等. LiCl-KCl 熔盐体系中 Ce(III) 在液态 Ga 电极上的电化学行为[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(6): 530-536.
- [8] Yin T, Liu Y, Yang D, et al. Thermodynamics and kinetics properties of lanthanides(La, Ce, Pr, Nd) on liquid bismuth electrode in LiCl-KCl molten salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2020, 167(12): 122507.
- [9] Toda T, Maruyama T, Moritani K, et al. Thermodynamic properties of lanthanides and actinides for reductive extraction of minor actinides[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2009, 46(1): 18-25.
- [10] Liu K, Yuan L Y, Liu Y L, et al. Electrochemical reactions of the Th<sup>4+</sup>/Th couple on the tungsten, aluminum and bismuth electrodes in chloride molten salt[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 130: 650-659.
- [11] Yang D W, Jiang S L, Liu Y L, et al. Electrodeposition mechanism of La<sup>3+</sup> on Al, Ga and Al-Ga alloy cathodes in LiCl-KCl eutectic salt[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(6): 062511.
- [12] Zhang J. Kinetic model for electrorefining, part I: model development and validation[J]. *Prog Nucl Energy*, 2014, 70: 279-286.
- [13] Zhang J. Kinetic model for electrorefining, part II: model applications and case studies[J]. *Prog Nucl Energy*, 2014, 70: 287-297.

- [14] 许恒斌,王长水,张凯,等.La<sup>3+</sup>在 LiCl-KCl 熔盐中 E-pO<sup>2-</sup> 的稳定性相图[J].核化学与放射化学,2023,45(3):209-215.
- [15] Versey J R, Phongikaroon S, Simpson M F. Separation of CsCl from LiCl-CsCl molten salt by cold finger melt crystallization[J]. *Nucl Eng Technol*, 2014, 46(3): 395-406.
- [16] Williams A N, Phongikaroon S, Simpson M F. Separation of CsCl from a ternary CsCl-LiCl-KCl salt via a melt crystallization technique for pyroprocessing waste minimization[J]. *Chem Eng Sci*, 2013, 89: 258-263.
- [17] 曾国智,肖益群,姚本林,等.LiCl-KCl 共晶熔盐中金属铀与氯化铊的反应行为及机理[J].核化学与放射化学,2024, 46(3):205-212.
- [18] Jiang S, Lan J, Wang L, et al. Competitive coordination of chloride and fluoride anions towards trivalent lanthanide cations(La<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>) in molten salts[J]. *Chemistry*, 2021, 27(45): 11721-11729.
- [19] Yang D W, Jiang S L, Liu Y L, et al. Electrochemical extraction kinetics of Nd on reactive electrodes[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 281: 119853.
- [20] Liu K, Tang H B, Pang J W, et al. Electrochemical properties of uranium on the liquid gallium electrode in LiCl-KCl eutectic[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(9): D554-D561.
- [21] Yin T, Liu K, Liu Y, et al. Electrochemical and thermodynamic properties of uranium on the liquid bismuth electrode in LiCl-KCl eutectic[J]. *J Electrochem Soc*, 2018, 165(14): D722-D730.
- [22] Bagri P, Simpson M F. Determination of activity coefficient of lanthanum chloride in molten LiCl-KCl eutectic salt as a function of cesium chloride and lanthanum chloride concentrations using electromotive force measurements[J]. *J Nucl Mater*, 2016, 482: 248-256.
- [23] Nagai T, Uehara A, Fujii T, et al. Electrochemical behavior and electronic absorption spectra of uranium trivalent ions in molten LiCl-CsCl mixtures[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 414(2): 226-231.
- [24] Liu K, Liu Y L, Chai Z F, et al. Evaluation of the electroextractions of Ce and Nd from LiCl-KCl molten salt using liquid Ga electrode[J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(4): D169-D178.
- [25] 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.
- [26] Laity R W, McIntyre J D E. Chronopotentiometric diffusion coefficients in fused salts I: theory[J]. *J Am Chem Soc*, 1965, 87(17): 3806-3812.
- [27] Castrillejo Y, Bermejo M R, Barrado E, et al. Electrochemical behaviour of erbium in the eutectic LiCl-KCl at W and Al electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(10): 1941-1951.
- [28] Guo S, Wu E, Zhang J. Exchange current density of Gd(III)/Gd reaction in LiCl-KCl eutectic and analysis of errors caused by various methods[J]. *Electrochim Acta*, 2018, 259: 253-261.
- [29] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Electrochemical kinetic studies of Li-ion in O<sub>2</sub>: structured Li<sub>2/3</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> and Li<sub>(2/3+x)</sub>(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>)O<sub>2</sub> by EIS and GITT[J]. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(1): A1.
- [30] 罗万,刘雅兰,杨大伟,等.LiCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔盐体系中 La<sup>3+</sup> 的反应动力学机理[J].核化学与放射化学,2022,44(2): 192-199.
- [31] Lasia A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications[M]//Modern Aspects of Electrochemistry. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005: 143-248.