活性Cu电极熔盐电解提取变价稀土Tm

李梅*, 王季, 韩伟*, 董永昌

哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 教育部超轻材料与表面技术重点实验室, 哈尔滨 150001

*通讯作者, E-mail: meili@hrbeu.edu.cn; weih@hrbue.edu.cn

收稿日期: 2018-06-21; 接受日期: 2018-09-10; 网络版发表日期: 2018-12-24

国家自然科学基金(编号: 11675044, 11575047, 21790373, 11875116, 21876034)、国家重点基础研究发展规划(编号: 91326113, 91226201)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: HEUCFP201849)资助项目

摘要 以LiCl-KCl为熔盐体系, 采用不同的电化学方法研究变价Tm(III)离子在不同电极(W和Cu)上的电化学还原机制. 循环伏安、方波伏安、计时电位和反向计时电位等研究结果表明, Tm(III)在W电极上的还原是两步电子转移且受扩散控制的过程, 并利用Sand方程计算其扩散系数为 $6.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 采用循环伏安法和计时电位法研究了Cu电极上电化学提取稀土Tm的机制, 发现Tm(III)在Cu电极的还原是分步进行的: $\text{Tm(III)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tm(II)}$; $\text{Tm(II)} + 2\text{e}^- + x\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_x\text{Tm}$. 由于二价Tm(II)离子在Cu电极上得电子生成 Cu_xTm 化合物, 使Tm(II)的还原电位正移. 同时根据每个 Cu_xTm 化合物的析出电位, 在Cu电极上进行恒电位电解提取稀土Tm, 并利用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜能谱仪(SEM-EDS)对提取物进行了表征, 结果表明, 4个Cu-Tm金属间化合物可以被选择性地提取.

关键词 熔盐LiCl-KCl, 电化学行为, 电解提取, 恒电位电解, 变价稀土

1 引言

随着环境污染日趋严峻, 改善环境质量、降低碳排放迫在眉睫. 核能因其清洁、高效、经济等诸多优势而被视为未来能源的选择之一. 发展核能是保持我国经济可持续发展和保护生态环境的重大举措之一^[1]. 铀资源的充分利用和核废物的最少化是核能的可持续发展必须解决的两大关键问题. 乏燃料后处理是核燃料循环的关键技术, 乏燃料后处理不仅可以充分利用铀资源、大幅减少废剂量, 可降低废物长期毒性等, 而且可实现核燃料循环, 是确保核能可持续发展的关键途径. 干法后处理具有耐辐照、放射性废物少、低临界风险等优点, 能满足先进核燃料循环中对乏燃料

的分离需要. 目前, 干法后处理主要有熔盐电解法、熔盐/液态金属还原萃取法和氟化物挥发法等. 熔盐电解法是以高温熔盐为介质, 利用铀、钚与裂片元素之间的电化学性质差异而进行的分离^[2-5]. 铜系元素与裂片元素稀土的性质相近是分离的难点, 为此, 一些科研工作者致力于活性电极的选择, 以期实现铜系元素与裂片元素的高效分离.

目前采用的活性阴极材料有固态金属(Al^[6]、Ni^[7]、Cu^[8-11]、Mg^[12,13])和液态金属(Bi^[14,15]、Cd^[16]、Ga^[17]和Zn^[18-20])等. Nourry等^[21]在LiF-CaF₂熔盐中, 使用活性Cu和Ni作为电极, 电化学提取稀土Gd和Nd. 他们发现, 在1113~1193 K的温度范围内, 在Cu电极上的提取率比Ni电极上的大很多. 本研究组在固体铜电极

引用格式: Li M, Wang J, Han W, Dong Y. Molten salts electrolytic extraction of variable rare earth Tm using reactive Cu electrode. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 175-183, doi: 10.1360/N032018-00150

上提取了稀土镨^[8]、钬^[9]、铒^[10]和镱^[11], 研究结果表明在Cu电极上提取稀土元素, 提取率可达99%以上。

对于变价稀土元素铥(Tm), 有关其电化学行为及提取的研究相对较少。Castrillejo等^[6]研究了Tm(III)在惰性W电极上的电化学行为, 发现Tm(III)在LiCl-KCl熔盐中会发生两步电化学反应: $\text{Tm(III)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tm(II)}$; $\text{Tm(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tm(0)}$, 并计算了Tm(III)在723 K时的扩散系数。Smolenski等^[22-24]研究TmCl₃在NaCl-2CsCl、CsCl和NaCl-KCl-CsCl熔盐中的电化学行为, 计算了TmCl₃的生成吉布斯自由能、焓变、熵变和平衡常数等热力学数据。颜等^[20]研究了Tm(III)在Zn膜电极上的电化学行为, 并在液态Zn电极上电化学提取了稀土Tm。Castrillejo等^[6]研究了Tm(III)在Al电极上的电化学行为, 并在Al电极上提取了Tm, 制备了Al-Tm合金。然而, 利用其他活性电极电化学提取Tm的研究还未见报道。

因此, 本工作以Cu为工作电极, 研究LiCl-KCl氯化熔盐体系中电化学提取变价稀土Tm的机制, 并利用恒电位电解选择性地制备Cu-Tm合金。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

LiCl和KCl (分析纯, 天津科美尔化学试剂有限公司, 中国)、无水TmCl₃ (99.9 wt%, 科亚精细化工有限公司, 中国)、AgCl (分析纯, 西陇科学股份有限公司, 中国)、刚玉坩埚(99.9%, 德阳耐火材料有限公司, 中国)、氩气(高纯, 北京市亚南气体有限公司, 中国)、钨丝(分析纯, 哈尔滨钨丝厂, 中国)、铜丝(99.9%, 宜兴市思维同业有限公司, 中国)、光谱纯石墨棒(江苏宜兴市电碳二厂, 中国)、刚玉管(99.9%, 德阳耐火材料有限公司, 中国)。

采用安装NOVA软件的PGSTAT 302 N (Metrohm, Ltd.)工作站进行电化学测定。X射线衍射仪(XRD, X'Pert Pro, Philips Co., Ltd., 荷兰)分析合金相的组成结构, 测试的条件为Cu-K α 辐射, 波长为0.15406 nm, 测试的电压和电流分别为40 kV和20 mA, 广角扫描的范围 2θ 为20°~90°, 扫描的速度为10 °/min。扫描电子显微镜(SEM-EDS, JSM-6480A, JEOL Co., Ltd)用于观察合金的形貌与显微结构。

2.2 实验方法

LiCl和KCl按1:1的质量比均匀混合, 置于523 K的马弗炉中干燥48 h。烘干后的混合物装入刚玉坩埚, 于773 K温度使之熔融后, 采用-2.2 V (vs. Ag/AgCl)预电解4 h以除去熔盐中的杂质。无水TmCl₃作为Tm(III)离子源加入到熔盐体系中。

熔盐电化学研究采用三电极体系: 将直径为1 mm的银丝插入装有LiCl-KCl-AgCl (1 wt%)盐的刚玉管中作为参比电极; 对电极为光谱纯石墨棒($\Phi=6$ mm); 工作电极分别是W丝($\Phi=1$ mm; 99.9%)和铜丝($\Phi=2$ mm; 99.9%), 而电化学提取时采用的工作电极是铜片(50 mm $\times$ 5 mm $\times$ 1.5 mm; 99.9%)。电化学研究之前, 工作电极用不同型号的SiC砂纸打磨光滑, 并用稀盐酸、去离子水超声清洗后烘干备用。通过测定工作电极浸入熔盐中的深度计算工作电极的活性面积。利用乙二醇除去合金表面黏附的盐。

3 结果与讨论

3.1 Tm(III)在惰性钨电极上的电化学还原

温度为773 K, 采用W ($S=0.32$ cm²)为工作电极, 测定了LiCl-KCl熔盐中加入TmCl₃前后的循环伏安曲线(图1)。图1中未加入TmCl₃的循环伏安曲线(黑线), 只有一对还原和氧化电信号A/A', 其与金属Li在W电极表面的沉积与溶解有关。红线为加入 1.18×10^{-4} mol cm⁻³的TmCl₃后的循环伏安曲线, 除了A/A'这对还原氧化峰之外, 又出现了两对新的还原氧化峰B/B' (-2.26 V/-2.13 V)和C/C' (-1.68 V/-1.51 V)。C/C'还原氧化峰的形状符合可溶-可溶体系的特点(图1插图), 因此, 初步推测该峰为Tm(III)/Tm(II)的还原氧化峰, 从插图可以看出Tm(III)还原为Tm(II)的起始电位约为-1.1 V。在-2.08 V/-1.89 V检测到的B/B'峰, 是Tm(II)/Tm(0)电对的还原和氧化峰, 因此, 可推测Tm(III)在W电极的还原为两步电子转移过程, 电极反应如下:

与Castrillejo^[6]的研究结果一致。

采用方波伏安法研究LiCl-KCl-TmCl₃ (1.18×10^{-4} mol cm⁻³)熔盐体系的电化学还原行为, 图2

图 1 LiCl-KCl熔盐中加入 TmCl_3 ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$)前后所测定的循环伏安曲线. 工作电极: W电极; 电极面积: $S=0.32 \text{ cm}^2$; 扫描速度: 0.1 V s^{-1} (网络版彩图)

Figure 1 Cyclic voltammograms obtained in LiCl-KCl molten salts before and after the addition of TmCl_3 ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$). Working electrode: W; Electrode area: $S=0.32 \text{ cm}^2$; Scan rate: 0.1 V s^{-1} (color online).

图 2 LiCl-KCl- TmCl_3 ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$)熔盐中测定的不同频率方波伏安曲线. 工作电极: W电极; 电位阶跃: 5 mV; 脉冲高度: 100 mV; 电极面积: $S=0.32 \text{ cm}^2$ (网络版彩图)

Figure 2 Square wave voltammograms obtained in LiCl-KCl- TmCl_3 ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) molten salts at different frequencies. Working electrode: W; Potential step: 5 mV; pulse height: 100 mV; electrode area: $S=0.32 \text{ cm}^2$ (color online).

为在不同频率所测定的方波伏安曲线. 由图可观察到3个还原峰, 除了还原峰A对应为Li(I)离子的还原, 其他两个还原峰B和C均与Tm(III)还原相关, 说明Tm(III)在W电极上是两步反应. 为了确定每步反应的转移电子

数, 对频率的平方根与峰电流的关系作图(图3), 直线通过原点, 表明可利用式(3)^[25]计算Tm(III)离子还原过程中的转移电子数.

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (3)$$

其中, $W_{1/2}$ 是方波伏安曲线的半峰宽, R 是理想气体常数, T 是绝对温度, F 是法拉第常数, n 是转移电子数.

通过计算 n 的平均值, 还原峰C的 n 值约为1, 说明该过程为一个电子转移, 即Tm(III)得一个电子还原为Tm(II). 峰B的 n 值接近2, 表明Tm(II)接受2电子生成金属Tm. 这与循环伏安法的研究结果是一致的.

图4(a)是反向电流计时电位曲线, 该反向电流实验是先施加-27 mA的电流进行沉积(10 s), 随后在+27 mA的条件下进行氧化, 即获得的电位与时间的关

图 3 还原峰电流与频率的平方根的线性关系. (a) B峰; (b) C峰(网络版彩图)

Figure 3 The relationship of the square root of the frequencies and reduction peak currents. (a) Peak B; (b) peak C (color online)

图4 (a) LiCl-KCl-TmCl₃ ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$)熔盐中反向电流计时电位曲线和(b)计时电位曲线. 工作电极: W电极; 电极面积: $S=0.32 \text{ cm}^2$ (网络版彩图)

Figure 4 (a) Reverse chronopotentiogram and (b) chronopotentiograms obtained in LiCl-KCl-TmCl₃ ($1.18 \times 10^{-4} \text{ mol cm}^{-3}$) molten salts. Working electrode: W; Electrode area: $S=0.32 \text{ cm}^2$ (color online)

系曲线. 图中出现两对氧化还原电对的正反向阶跃曲线, 还原电位在 -1.65 V 和氧化电位在 -1.45 V 时所对应的正向和反向过渡时间分别为 3.47 和 1.17 s , 正反向过渡时间之比约为 $3:1$, 说明在反向阶跃的 1.17 s 内, 正向阶跃中生成的Tm(II)只有 $1/3$ 返回电极被反向氧化, 而其他的Tm(II)都扩散进入了溶液本体中, 说明正反向过渡时间与Tm(III)、Tm(II)的扩散系数、氧化态的初始浓度及电子转移速度均无关^[26].

还原电位在 -2.20 V 和氧化电位在 -2.02 V 时所对应的正向和反向过渡时间分别为 2.41 和 2.31 s , 正反向过渡时间之比约为 $1:1$. 根据文献报道^[26]: 可溶/可溶体

系中反向氧化过程的过渡时间为正向沉积过程的过渡时间的 $1/3$; 而可溶/不溶体系, 反向过渡时间应该等于正向过渡时间, 因此, 可以进一步确定Tm(III)在W电极上的还原是按反应(1)和(2)进行的.

图4(b)为LiCl-KCl-TmCl₃熔盐中, 在惰性钨电极上不同阴极电流强度下所测定的计时电位曲线. 图中出现了2个明显的电位平台A和B, 分别与Li(I)和Tm(II)的还原有关. 由于电位平台C所对应的反应是Tm(III)还原为Tm(II), 由于Tm(III)/Tm(II)电对属于可溶-可溶体系, 因此, 其所对应的计时电位曲线上的电位平台不明显.

从图4(b)中的插图可以看到 $I\tau^{1/2}$ 为线性关系, 因此可以根据Sand方程(4), 计算Tm(III)在熔盐中的扩散系数($6.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), 该结果与文献[6]的测定结果($1.02 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)相近.

$$I\tau^{1/2} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}C_0^*}{2} \quad (4)$$

其中, I 为施加的电流, τ 为过渡时间, n 为转移电子数, F 为法拉第常数, A 为电极面积, C_0^* 为本体浓度(mol cm^{-3}), D 为扩散系数($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

3.2 Tm(III)在活性铜电极上的电化学还原

为了在Cu电极上电化学提取稀土Tm, 我们采用不同的电化学方法研究了Tm(III)在活性铜电极上的电化学还原机制.

温度为 773 K 时, 在LiCl-KCl-TmCl₃熔盐体系中, 以Cu为工作电极, 测定了不同终止电位的循环伏安曲线, 如图5所示. 图中可观察到六对氧化还原峰. B/B'和D/D'分别对应Tm和Cu的沉积和其随后的溶解. 在B/B'和D/D'两对还原/氧化峰之间, 出现了四对还原氧化峰: I/I'、II/II'、III/III'和IV/IV'. 根据图1的研究结果, Tm(III)还原为二价Tm(II)离子的起始电位为 -1.1 V , 而图5中还原峰I的析出电位为 -1.3 V , 因此可以推断电流峰I~IV应为Tm(II)与Cu反应形成不同的Cu-Tm金属间化合物, 发生的反应如下:

总反应为

图5 LiCl-KCl-TmCl₃ (2.0 wt%)熔盐中测定的不同终止电位的循环伏安曲线. 工作电极: Cu电极; 电极面积: 0.66 cm², 扫描速度: 0.1 V s⁻¹ (网络版彩图)

Figure 5 Cyclic voltammograms obtained in LiCl-KCl-TmCl₃ (1.18×10⁻⁴ mol cm⁻³) molten salts at different terminal potentials. Working electrode: Cu; electrode area: S=0.66 cm²; scan rate: 0.1 V s⁻¹ (color online)

从I~IV还原峰电位可以看到, Tm(II)的还原电位正移, 是由于二价Tm(II)离子在Cu电极上得电子生成Cu_xTm化合物, 发生了所谓的“去极化效应”。

图6是LiCl-KCl熔盐中, 测定了Tm(III)在Cu电极上的计时电位曲线. 图中出现8个电位平台: 第一个电位平台D, 对应为Cu(I)的还原, 当电流强度由-5 mA增大到-26 mA时, 出现了两个平台C和I, 分别对应Tm(III)还原为Tm(II)和一种Cu-Tm金属间化合物的生成. 很明显, Cu-Tm金属间化合物是由Tm(II)与金属Cu的反应生成的. 随着电流强度逐渐增大, 出现了II、III、IV 3个平台, 对应3个Cu-Tm化合物的生成. 结果表明, Tm(III)在活性Cu电极发生了去极化效应, Cu-Tm化合物的生成电位远正于Tm(II)还原的热力学可

图6 LiCl-KCl-TmCl₃ (1.18×10⁻⁴ mol cm⁻³)熔盐中测定的计时电位曲线. 工作电极: Cu (S=0.66 cm²) (网络版彩图)

Figure 6 Chronopotentiograms obtained in LiCl-KCl-TmCl₃ (1.18×10⁻⁴ mol cm⁻³) molten salts on Cu electrode. Electrode area: S=0.66 cm² (color online)

逆电位. 当电流强度增加到52.7 mA时, 出现最后两个平台B (-2.27 V)和A (-2.53 V), 分别对应于金属Tm和Li的沉积. 循环伏安的峰电位和计时电位平台电位在表1中列出了, 从表中可以看出两者的电位基本一致。

根据Cu-Tm相图^[27], 体系存在4种金属间化合物分别为Cu₅Tm、Cu₉Tm₂、Cu₂Tm和CuTm, 因此可以推断表1中4个还原峰/平台分别对应4个金属间化合物的生成峰/平台电位。

3.3 恒电位电解制备Cu-Tm合金及其样品的表征

根据表1的还原峰/平台电位, 分别选择-1.55、-1.85、-2.03和-2.13 V进行恒电位电解提取稀土Tm. 图7是为电解提取6 h的合金表面的XRD表征图谱. 从

表1 不同方法测定的还原峰/平台的电位值

Table1 The potential values of reduction peak/plateau obtained by various electrochemical techniques

峰/平台的归属	I (Cu ₅ Tm)	II (Cu ₉ Tm ₂)	III (Cu ₂ Tm)	IV (CuTm)
电位 (V) (循环伏安)	1.58	1.86	1.96	2.17
电位 (V) (计时电位)	1.67	1.88	1.99	2.24

图7 LiCl-KCl-TmCl₃熔盐中不同电位电解6 h制备产物的表面XRD图谱. (a) -1.55 V, (b) -1.85 V, (c) -2.03 V和 (d) -2.13 V. 工作电极: Cu ($S=3.2 \text{ cm}^2$) (网络版彩图)

Figure 7 XRD patterns of the alloy samples obtained on Cu electrode ($S=3.2 \text{ cm}^2$) in LiCl-KCl-TmCl₃ molten salts by potentiostatic electrolysis at different applied potentials for 6 h. (a) -1.55 V, (b) -1.85 V, (c) -2.03 V and (d) -2.13 V (color online)

图7(a)可以发现在-1.55 V进行恒电位电解, 提取Cu-Tm合金只形成Cu₅Tm相.

当电位增加到-1.85 V进行恒电位电解, XRD表征图谱如图7(b)所示, 由于Jade 5数据库中没有Cu₉Tm₂的数据, 同时Cu₉Tm₂和Cu₅Tm金属间化合物的组成相似, 可能存在相似的晶格结构, 所以无法确定是否有Cu₉Tm₂的生成.

在-2.03 V进行恒电位电解, 根据电化学的研究结果, 可以推测在此电位电解可获得Cu₂Tm. 而Jade 5数据库中没有Cu₂Tm的数据. 由于稀土元素性质相似, 具有相同组成的合金应具有相同的晶体结构. 因此, 所测得的XRD图谱与Jade 5数据库中存在的Cu₂Er的XRD标准图谱(图7(c))进行比对, 可以看到XRD表征结果与Cu₂Er的衍射峰的位置基本一致, 因此, 可以推断Cu₂Tm的生成.

在-2.13 V进行恒电位提取时, 由图7(d)可知生成了CuTm和Cu₂Tm金属间化合物. 根据不同电位恒电位

电解产物的分析, 进一步验证了表1中的I、II、III和IV分别为Cu-Tm的4种金属间化合物的还原峰/平台.

为了进一步分析电解提取产物的元素分布及含量, 采用SEM-EDS对-1.55 V恒电位电解产物的截面进行分析, 结果如图8所示. 图8(a)的SEM图中出现明显的两个区域, 浅灰区域(A)和深灰区域(B). 根据元素分布图(图8(b)), 稀土Tm主要分布于浅灰区域. 根据EDS能谱分析, 如图8(c, d)所示, 区域A和B中Cu和Tm的原子比分别为87.73:12.67和99.21:0.79. 说明B区为Cu基体, A区中Cu和Tm的原子比接近5:1, 结合XRD的表征结果, 在-1.55 V进行恒电位电解, Cu表面形成了Cu₅Tm.

在-2.03 V恒电位电解6 h, 对提取的Cu-Tm合金的截面进行表征, 得到SEM-EDS图(图9). 图9(a)中有两个明显的区域, 区域A和区域B. 根据元素分布图可知(图9(b)所示), Tm元素主要分布在区域A. 根据EDS能谱分析, 图9(a)中区域A中Cu和Tm的原子比分别约为69:31,

图 8 在 -1.55 V 恒电位电解 6 h 所制备的产物横截面的 SEM-EDS 图。(a) SEM 图; (b) 表面分布图; (c, d) 图 8(a) 中不同区域能谱分析; 工作电极: Cu ($S=3.2$ cm²) (网络版彩图)

Figure 8 SEM-EDS image of the alloy sample obtained on Cu electrode ($S=3.2$ cm²) in LiCl-KCl-TmCl₃ molten salts by potentiostatic electrolysis at -1.55 V for 6 h. (a) SEM; (b) EDS mapping analysis; (c, d) EDS point analysis of zones A and B shown in Figure 8(a) (color online).

接近 2:1, 结合 XRD 的分析结果, 可以推断在 -2.03 V 恒电位电解制备 Cu₂Tm 化合物。对图 9(d) 中区域 B 的 Cu 和 Tm 的原子比进行分析, 结果发现 Cu 和 Tm 的原子比为 99.09:0.91, 说明区域 B 是 Cu 基体。

4 结论

以在 LiCl-KCl 为熔盐体系, 研究了变价稀土 Tm(III) 离子在不同电极 (W 和 Cu) 上的电化学还原机制。循环伏安、方波伏安、计时电位和反向计时电位等方法研究 Tm(III) 在 W 电极的电化学还原过程, 实验结果表

明, Tm(III) 在 W 电极上的还原是两步电子转移, 且受扩散控制; 利用 Sand 方程计算 Tm(III) 的扩散系数为 6.58×10^{-5} cm² s⁻¹。采用循环伏安和计时电位方法, 研究了 Cu 电极上电化学提取稀土 Tm 的机制, 结果发现 Tm(III) 在 Cu 电极的还原是分两步进行: $\text{Tm(III)} + e^- \rightarrow \text{Tm(II)}$; $\text{Tm(II)} + 2e^- + x\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_x\text{Tm}$, 确定了不同 Cu_xTm 化合物的还原峰电位。并以此为根据, 选择适宜条件在 Cu 电极恒电位提取金属 Tm, 并利用 XRD 和 SEM-EDS 对提取物进行了表征, 可以选择地提取 4 种 Cu-Tm 金属间化合物。实验结果表明利用活性 Cu 电极可以进行提取变价稀土元素。

图9 在 -2.03 V恒电位电解6 h所制备的产物横截面的SEM-EDS分析图。(a) SEM图; (b) Tm的表面分布图; (c, d) 图9(a)不同区域能谱分析; 工作电极: Cu ($S=3.2$ cm²) (网络版彩图)

Figure 9 SEM-EDS analysis of the alloy sample obtained on Cu electrode ($S=3.2$ cm²) in LiCl-KCl-TmCl₃ molten salts by potentiostatic electrolysis at -2.03 V for 6 h. (a) SEM; (b) EDS mapping analysis of Tm; (c, d) EDS point analysis of zones A and B shown in Figure 9(a) (color online).

参考文献

- 1 Sun XZ, Luo ZH. *Nucl safety*, 2016, 15: 13–16 (in Chinese) [孙学智, 罗朝晖. 核安全, 2016, 15: 13–16]
- 2 Gibilaro M, Massot L, Chamelot P, Taxil P. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 5300–5306
- 3 Kinoshita K, Koyama T, Inoue T, Ougier M, Glatz JP. *J Phys Chem Solids*, 2005, 66: 619–624
- 4 Souček P, Cassayre L, Malmbeck R, Mendes E, Jardin R, Glatz JP. *Radiochim Acta*, 2008, 96: 315–322
- 5 Shirai O, Iwai T, Shiozawa K, Suzuki Y, Sakamura Y, Inoue T. *J Nucl Mater*, 2000, 277: 226–230
- 6 Castrillejo Y, Fernández P, Bermejo MR, Barrado E, Martínez AM. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 6212–6222
- 7 Han W, Sheng Q, Zhang M, Li M, Sun T, Liu Y, Ye K, Yan Y, Wang Y. *Metall Materi Trans B*, 2014, 45: 929–935
- 8 Han W, Li Z, Li M, Gao Y, Yang X, Zhang M, Sun Y. *RSC Adv*, 2018, 8: 8118–8129
- 9 Han W, Li Z, Li M, Hu X, Yang X, Zhang M, Sun Y. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: D934–D943
- 10 Wang Y, Li M, Han W, Zhang M, Jiang T, Peng S, Yan Y. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 3484–3494

- 11 Li M, Liu B, Ji N, Sun Y, Han W, Jiang T, Peng S, Yan Y, Zhang M. *Electrochim Acta*, 2016, 193: 54–62
- 12 Wang Y, Li M, Han W, Zhang M, Yang Y, Sun Y, Zhao Y, Yan Y. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19: 3629–3638
- 13 Yang Y, Zhang M, Han W, Sun P, Liu B, Jiang H, Jiang T, Peng S, Li M, Ye K, Yan Y. *Electrochim Acta*, 2014, 118: 150–156
- 14 Han W, Ji N, Wang J, Li M, Yang X, Sun Y, Zhang M. *RSC Adv*, 2017, 7: 31682–31690
- 15 Li M, Gu Q, Han W, Zhang X, Sun Y, Zhang M, Yan Y. *RSC Adv*, 2015, 5: 82471–82480
- 16 Shibata H, Hayashi H, Akabori M, Arai Y, Kurata M. *J Phys Chem Solids*, 2014, 75: 972–976
- 17 Lambertin D, Ched'homme S, Bourges G, Sanchez S, Picard GS. *J Nucl Mater*, 2005, 341: 131–140
- 18 Li M, Wang J, Han W, Yang X, Zhang M, Sun Y, Zhang M, Yan Y. *Electrochim Acta*, 2017, 228: 299–307
- 19 Han W, Li WL, Li M, Li ZY, Sun Y, Yang XG, Zhang ML. *J Phys Chem Solids*, 2018: 1–10
- 20 Yan YD, Li X, Xue Y, Tang H, Ji DB, Han W, Zhang ML, Zhang ZJ. *Nucl Sci Tech*, 2015, S10309-1–S10309-5
- 21 Nourry C, Massot L, Chamelot P, Taxil P. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 927–933
- 22 Smolenski V, Novoselova A. *Electrochim Acta*, 2012, 63: 179–184
- 23 Novoselova A, Smolenski V. *J Chem Thermodyn*, 2010, 42: 973–977
- 24 Novoselova AV, Smolenskii VV. *Russ J Appl Chem*, 2010, 83: 1944–1947
- 25 Osteryoung JG, Osteryoung RA. *Anal Chem*, 1985, 57: 101A–110A
- 26 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods-Fundamental and Applications*. New York: Wiley, 2001
- 27 Okamoto H. *J Phase Equilib Diffus*, 2015, 36: 10–21

Molten salts electrolytic extraction of variable rare earth Tm using reactive Cu electrode

Mei Li^{*}, Ji Wang, Wei Han^{*}, Yongchang Dong

Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education, College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China

*Corresponding authors (email: meili@hrbeu.edu.cn; weih@hrbue.edu.cn)

Abstract: The electrochemical reduction mechanisms of Tm(III) on different electrodes (W and Cu) were studied in LiCl-KCl molten salts. The results of cyclic voltammetry, square wave voltammetry, chronopotentiometry and reverse chronopotentiometry indicated that the electrochemical reaction of Tm(III) on W electrode proceeds in two steps and diffusion-controlled process. The value of diffusion coefficient calculated using the Sand equation was found to be $6.58 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. The mechanism of electrochemical extraction of Tm on Cu electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry, which demonstrated that the reduction of Tm(III) on Cu electrode takes place in two steps: $\text{Tm(III)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Tm(II)}$; $\text{Tm(II)} + 2\text{e}^- + x\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_x\text{Tm}$. Since the Tm(II) ions obtains two electrons on Cu substrate and reacts with Cu to form Cu_xTm compounds, the reduction potential of Tm(II) shifts towards more positive direction. Furthermore, metallic Tm was extracted from molten salts on Cu electrode by potentiostatic electrolysis according to the deposition potential of four Cu_xTm compounds. The products were characterized by XRD and SEM-EDS, which showed that four Cu-Tm intermetallic compounds could be selectively prepared.

Keywords: LiCl-KCl molten salts, electrochemical behavior, electrolytic extraction, potentiostatic electrolysis, variable rare earth

doi: [10.1360/N032018-00150](https://doi.org/10.1360/N032018-00150)