

LiCl-KCl 熔盐中 Gd(III) 在 Bi 电极上的 电化学反应及 Bi_xGd_y 金属间 化合物的热力学数据

姜涛¹, 王宁¹, 彭述明¹, 李梅², 韩伟², 陈一东³

(1. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621999;

2. 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;

3. 美国内华达大学拉斯维加斯分校机械工程系, 拉斯维加斯 89154-4027)

摘要 采用多种电化学技术研究了在 723~823 K 范围内 LiCl-KCl 熔盐中 Gd(III) 在液态 Bi 电极和 Bi 膜电极上的电化学反应。利用开路计时电位法估算了 Bi-Gd 金属间化合物 (Bi_2Gd , BiGd , Bi_3Gd_4 , Bi_5Gd_5) 的活度、相对偏摩尔吉布斯自由能、生成吉布斯自由能、生成焓和生成熵等热力学数据。通过恒电流和恒电位电解, 在液态 Bi 电极上制备了 Bi-Gd 合金, 并采用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜-能量散射谱 (SEM-EDS) 表征了其结构。在恒电流电解中所得金属间化合物为 BiGd, 而在恒电位电解中所得金属间化合物为 Bi_3Gd_5 。

关键词 电化学反应; 铋电极; 热力学性质; 铋-镉合金; 氯化物熔盐

中图分类号 O641; O643

文献标志码 A

反应堆乏燃料的高温化学后处理因在分离和嬗变新概念中的潜在优势而成为先进核燃料循环的优选方式之一^[1-4]。高温化学后处理过程的主要步骤是电解精炼, 即从裂变产物中分离出 U, Pu 和其它次锕系元素, 以达到减少核废料长期毒性的目的^[5]。此方法中乏燃料元素的分离主要是基于元素在熔盐体系中热力学和电化学性质上的差异。熔盐电解过程中涉及到的金属电阴极主要包括固态^[6,7]和液态 2 种。液态金属作为阴极材料(工作电极)有许多优点, 如电极的表面积不变、电解质与金属产物的完全物理分离等。因此, 关于用液态金属 (Bi, Cd, Zn) 作为工作电极的研究, 特别是关于辐照后核燃料的高温化学后处理^[8-18]的研究近年来备受关注。

基于 Bi 金属的低熔点和其低于 Cd 金属的毒性, 研究人员开展了在 LiCl-KCl 熔盐体系中利用液态 Bi 金属进行镧系元素分离的研究^[8-12]。Castrillejo 等^[9]研究了在 LiCl-KCl-PrCl₃ 和 LiCl-KCl-CeCl₃ 熔盐中 Pr(III) 和 Ce(III) 在液态 Bi 电极上的电极反应, 并采用电动力学 (Electrode force, EMF) 方法计算了 Pr-Bi 和 Ce-Bi 金属间化合物的热力学数据。本课题组^[10-13]也曾研究过 Ln(III) (Ln=La, Pr, Ho, Tb) 在液态 Bi 电极上的电化学反应, 并估算了 Ln 在 Ln-Bi 合金中的活度和相对偏摩尔吉布斯自由能。

镧系元素钆 (Gd) 是核燃料裂变产物中的一种主要元素, 其较大的中子吸收截面能够阻碍可嬗变的锕系元素俘获中子, 显著降低嬗变的效率, 因此在乏燃料高温化学后处理中也需要将其分离, 其在氯化物和氟化物熔盐中的电化学研究已有报道^[19-21], 并计算得到了不同温度条件下 Gd(III) 的扩散系数。Bermejo 等^[22]在 LiCl-KCl 熔盐中研究了 Gd(III) 在 W 和 Al 电极上的电化学反应, 并用计时电位法计算了 Gd(III) 的扩散系数, 同时还利用开路计时电位法估算了 Al_3Gd 金属间化合物的标准生成吉布斯自由能、焓和熵, 以及 Gd 在合金相中的活度。Nourry 等^[23]研究了 GdF_3 在 LiF-CaF_2 熔盐中 Ta 电极上

收稿日期: 2017-12-15. 网络出版日期: 2018-06-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: U1630102, 11675044, 11575047)、国家自然科学基金重大研究计划项目 (批准号: 91426302, 91326113) 和中央高校基本科研业务经费 (批准号: HEUCF2016012) 资助。

联系人简介: 姜涛, 男, 博士, 副研究员, 主要从事核燃料循环与材料研究. E-mail: tjiaang@caep.cn

的电化学还原,并计算了不同温度下的扩散系数.他们还讨论了在 1213 K 条件下 Gd 在活性电极(Cu, Ni)上的电化学提取率(均高于 99.8%)^[24,25]. Zhou 等^[26]研究了 Gd(III)在液态 Zn 电极上的还原并计算了扩散系数.

Gd(III)在液态 Bi 电极上的电化学行为还鲜有报道.为了更加深入理解乏燃料中镧系元素在氯化物熔盐体系中的电化学提取过程,本文研究了 Gd(III)在 LiCl-KCl 熔盐体系中液态 Bi 池电极和 Bi 膜电极上的电化学行为,并基于开路计时电位法估算了不同 Bi-Gd 金属间化合物的热力学性质,采用恒电位和恒电流电解的方式在液态 Bi 电极上电解制备了 Bi-Gd 合金,对合金的结构进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水氯化锂(LiCl,分析纯)、无水氯化钾(KCl,分析纯)、氯化铋(BiCl₃,分析纯)、氯化钆(GdCl₃,分析纯)、银丝(Ag,直径 1 mm,质量分数 99.99%)、氯化银(AgCl,分析纯)、石墨棒(直径 6 mm,质量分数 99.999%)、钨电极(W,直径 1 mm,质量分数 99.99%)、金属铋(Bi,质量分数 99.9%)和无水乙醇(分析纯)均购自国药集团化学试剂有限公司;刚玉坩埚和刚玉套管(Al₂O₃,纯度 99%)购自四川德阳耐火材料有限公司;J 型 Purex 管购自成都海鸿实验仪器有限公司.

Autolab PGSTAT 302N 型电化学工作站(瑞士万通公司);X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(荷兰 Philips 公司);JSM-6480A 型扫描电子显微镜-能量散射谱仪(SEM-EDS,日本 JEOL 公司).

1.2 熔盐制备与纯化

将 LiCl 和 KCl(质量比 45.8:54.2)先在 473 K 下干燥 72 h 以除去残留的水分后,再放入 Al₂O₃坩埚中于 773 K 下预电解(-2.0 V, 4 h)以除去熔盐中的杂质,然后进行电化学实验^[27]. Bi(III)和 Gd(III)分别以 BiCl₃和 GdCl₃的形式引入熔盐体系中.

1.3 电化学实验装置和电极

电化学实验采用 Autolab PGSTAT 302N 型电化学工作站和 Nova 1.10 软件.实验系统为三电极体系,参比电极采用自制 Ag/AgCl 电极,分别采用 W 电极、液态 Bi 池电极和预负载 Bi 膜电极作为工作电极(阴极),以石墨棒作为对电极(阳极).实验前将 W 电极末端用 SiC 砂纸打磨,然后在乙醇溶液中用超声波清洗,放入干燥器中自然干燥后待用.将 Bi 颗粒放入 J 型 Purex 管中后浸入 LiCl-KCl 熔盐中作为液态 Bi 池电极.在 LiCl-KCl-GdCl₃-BiCl₃熔盐中的 W 电极上恒电位电解(-0.4 V, 1 s)制备预负载 Bi 膜电极.W 电极和预负载 Bi 膜电极的有效电极面积根据插入熔盐中的电极长度和电极直径进行计算.液态 Bi 池电极的有效电极面积以 Purex 管开口的直径(内径)进行计算.熔盐温度采用 Al₂O₃封装的铂铑合金热电偶测量.

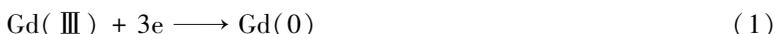
1.4 合金的电解制备与表征

Bi-Gd 合金样品分别采用恒电位和恒电流电解方法制备.电解后的合金样品在乙醇溶液中用超声波清洗后放入干燥器中自然干燥后进行测试.采用 X 射线衍射仪表征样品的物相,采用扫描电子显微镜-能量散射谱仪表征样品的表现形貌和元素组成.

2 结果与讨论

2.1 LiCl-KCl 熔盐中 Gd(III)在液态 Bi 池电极上的电化学行为

图 1 为 LiCl-KCl 熔盐中加入 GdCl₃(5.2×10⁻⁵ mol/mL)前后分别在 W 电极和液态 Bi 池电极上的循环伏安图.在未加入 GdCl₃的 W 电极的 CV 谱上仅观察到一对位于-2.46 V/-2.22 V 附近的阴极/阳极峰(I/I').可以归因于 Li(I)/Li(0)的得失电子.在加入 GdCl₃后的 W 电极的 CV 谱上,除了出现峰 I/I'外,还出现一对新的氧化还原峰 II/II'(-2.07 V/-1.89 V),对应于 Gd(III)/Gd(0)的沉积和溶解,这与文献[20]中报道的结果一致.化学反应方程式如下:



当 Gd 的电沉积量大于其在液态 Bi 中的溶解度时会形成固态 Bi-Gd 金属间化合物,而这将导致液

态 Bi 电极失去均质性, 从而使伏安反应的准确度降低. 因此在液态 Bi 池电极上进行电化学测试时, 应避免 Bi-Gd 金属间化合物的生成.

图 1 曲线 *c* 为 LiCl-KCl 熔盐中液态 Bi 池电极上的循环伏安曲线. 与曲线 *a* 对比后发现, 在曲线 *c* 上出现 2 对新的氧化还原峰, 其中 V/V' 对应于 Bi(III) 的沉积和 Bi(0) 的溶解, 而 III/III' 峰 (-1.50 V/-1.29 V) 则可归因于在液态 Bi 相中 Li 的沉积和溶解, 可以用下式进行描述:



图 1 曲线 *d* 为 LiCl-KCl-GdCl₃ 熔盐中液态 Bi 池电极上的循环伏安曲线, 在 -1.10 V/-0.98 V 附近可观察到一对新峰 IV/IV', 其电位值比曲线 *b* 中氧化还原峰 II/II' 的值更正, 主要原因是液态 Bi 相中 Gd 沉积造成 Gd(III) 活度降低而引起电位正移. 从氧化还原峰 IV/IV' 的峰形可以看出反应为可溶性交换反应, 同时还表明当电位低于 -1.25 V 时, 液态 Bi 中 Gd 的浓度还未超过其溶解度, 即 Gd 还未析出. 相似的结果也出现在相关文献中, 如 La(III)^[8], Ce(III)^[9], Pr(III)^[10,11] 和 Tb(III)^[13] 在液态 Bi 池电极上的电还原研究中.

图 2(A) 为不同扫描速率下 LiCl-KCl-GdCl₃ 熔盐中液态 Bi 池电极上的循环伏安曲线, 通过峰值电位与扫描速率的关系可以判断反应的可逆性. 从图 2(B) 可以看出, 当扫描速率低于 0.04 V/s 时, 峰值电位 *E_p* 并不随扫描速率的变化而变化, 而当扫描速率高于 0.04 V/s 时, 阳极和阴极峰电位分别向正、负两个方向发生偏移. 这表明 Gd(III) 在液态 Bi 池电极上的还原过程是准可逆反应过程.

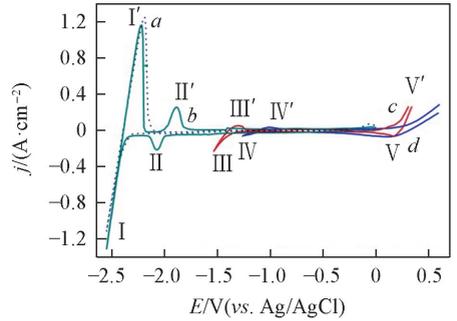


Fig.1 Cyclic voltammograms under different conditions

a. LiCl-KCl melts on W electrode; *b.* LiCl-KCl-GdCl₃ (5.2×10⁻⁵ mol/mL) melts on W electrode; *c.* LiCl-KCl melts on liquid Bi electrode; *d.* LiCl-KCl-GdCl₃ (5.2×10⁻⁵ mol/mL) melts on liquid Bi pool electrode. Scan rate: 0.1 V/s, *S_w* = 0.314 cm², *S_{Bi}* = 0.2 cm², *T* = 773 K.

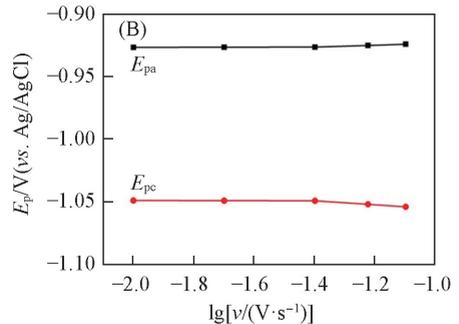
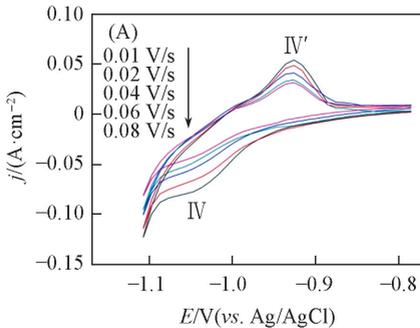


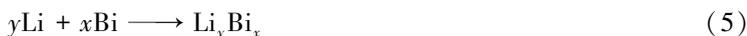
Fig.2 Cyclic voltammograms obtained in LiCl-KCl-GdCl₃ (5.2×10⁻⁵ mol/mL) melts on liquid Bi pool electrode at different scan rates(A) and relationship between cathodic and anodic peak potentials with logarithm of scan rates(B)

S_{Bi} = 0.2 cm², *T* = 773 K.

2.2 LiCl-KCl 熔盐中 Gd(III) 在液态 Bi 膜电极上的电化学行为

图 3(A) 为在 773 K 下 LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37×10⁻⁶ mol/mL) 熔盐中 W 电极上(虚线)和 LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37×10⁻⁶ mol/mL)-GdCl₃ (8.67×10⁻⁵ mol/mL) 熔盐中预负载 Bi 膜电极上(实线)的循环伏安曲线. 在图 3 虚线上可以观察到 3 对峰, 分别为 I/I', III/III' 和 IV/IV'. 其中峰 I/I' 对应于 Li 的沉积和溶解, 在 0.18 V 附近的阴极峰 IV 和 0.22 V 附近的阳极峰 IV' 分别对应于 Bi 金属的还原和氧化, 该结果与图 1 中的数据一致. 峰 III/III' 可以归因于 Li-Bi 金属间化合物的沉积和溶解, 而 Li-Bi 金属间化合物则是 Li(I) 在预沉积 Bi 膜电极上发生欠电位沉积而生成的, 生成过程可以分为 3 个步骤:





总的反应方程式可以描述为

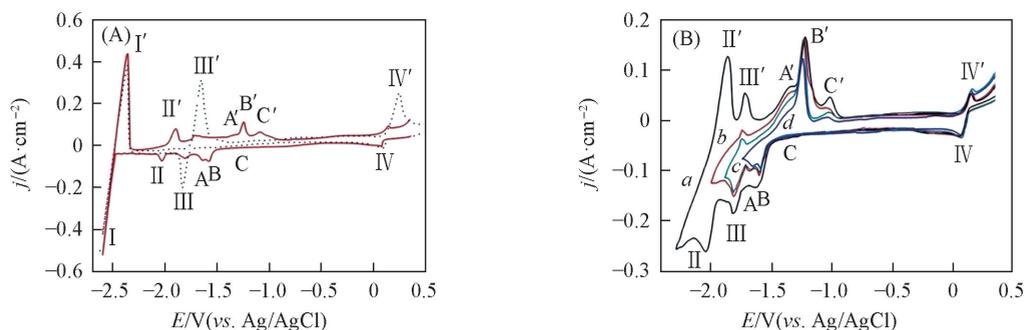


Fig.3 Cyclic voltammograms under different conditions

(A) LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL) melts on W electrode (dotted curve); LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL)-GdCl₃ (8.67 × 10⁻⁵ mol/mL) melts on pre-deposited Bi film electrode (solid line); (B) LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL)-GdCl₃ (8.67 × 10⁻⁵ mol/mL) melts on pre-deposited Bi film electrode at different terminal potentials. Terminal potential/V: a. -2.25; b. -2.00; c. -1.80; d. 1.75. Scan rate=0.1 V/s, S=0.314 cm², T=773 K.

在图 3(A) 中实线上出现了 4 对新的氧化/还原峰. 峰 II/II' 对应于 Gd(III) 的还原和 Gd(0) 氧化, 这与图 1 曲线 b 的结果一致. 在 II/II' 和 IV/IV' 之间的峰则可以归因于不同 Bi-Gd 金属间化合物的沉积和溶解. 为进一步确认阴极还原峰和与之相对应的阳极氧化峰, 分别记录了不同终止阴极电位下的循环伏安曲线, 结果如图 3(B) 所示. 图中 3 个新的阳极峰 (A', B' 和 C') 对应于不同 Bi-Gd 金属间化合物的溶解. 由于 Gd 与预沉积 Bi 膜电极进行反应生成了 Bi-Gd 金属间化合物, 而观察到的 Gd(III)/Gd(0) 还原电位更正于其在 W 电极上的还原电位, 因此说明 Gd(III) 在 Bi 膜电极上发生了欠电位沉积, 可以用下式描述:



图 4 为 LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL)-GdCl₃ (8.67 × 10⁻⁵ mol/mL) 熔盐中预负载 Bi 膜电极上的方波伏安图. 在图中可明显观察到 7 个峰. 基于图 3 中 Gd 和 Li 在 Bi 膜电极上的还原电位, 可以进一步确认这 7 个峰的归属. 还原峰 I, II 和 IV 分别对应于 Li(I)/Li(0), Gd(III)/Gd(0) 和 Bi(III)/Bi(0) 的还原反应. 而 -1.80 V 附近的还原峰 III 则对应于 Li-Bi 金属间化合物的生成. 其余 3 个峰 A (-1.65 V), B (-1.52 V) 和 C (-1.22 V) 则分别对应于 3 种 Bi-Gd 金属间化合物的生成. 这些结果与图 3 中的循环伏安结果一致.

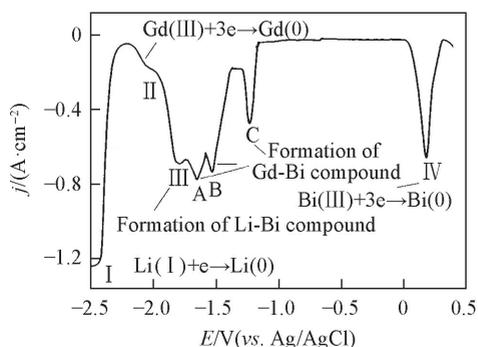


Fig.4 Square wave voltammogram obtained in LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL)-GdCl₃ (8.67 × 10⁻⁵ mol/mL) melts on pre-deposited Bi film electrode

Potential step = 1 mV, frequency = 20 Hz, S=0.314 cm², T=773 K.

2.3 Bi-Gd 金属间化合物的热力学性质

采用电动力学方法 (EMF) 研究 Bi-Gd 金属间化合物的热力学性质. 在开路计时电位曲线中, 当电极表面的组成在两相平衡态范围内, 则可以观察到一个电位平台^[28,29]. 图 5(A) 为 LiCl-KCl-GdCl₃ (8.67 × 10⁻⁵ mol/mL) 熔盐中在 W 电极上 (曲线 a)、LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL) 熔盐中在 W 电极上 (曲线 b) 和 LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37 × 10⁻⁶ mol/mL)-GdCl₃ (8.67 × 10⁻⁵ mol/mL) 熔盐中预负载 Bi 膜电极

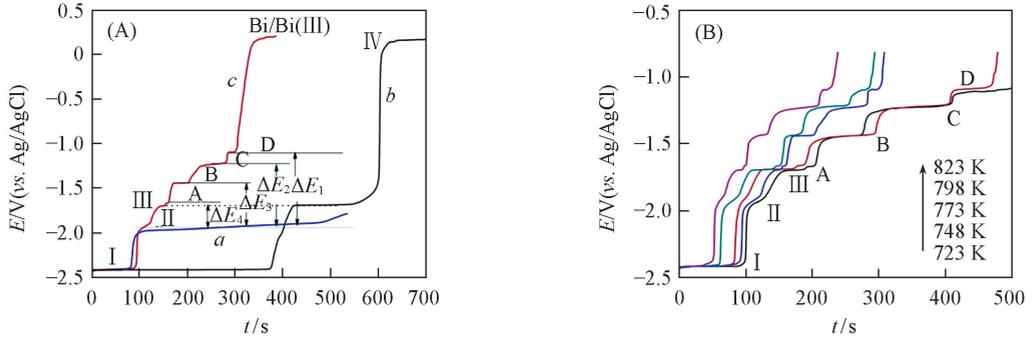


Fig.5 Open circuit chronopotentiograms of different conditions

(A) *a.* LiCl-KCl-GdCl₃ (8.67×10^{-5} mol/mL) melts on W electrode; *b.* LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37×10^{-6} mol/mL) melts on W electrode; *c.* LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37×10^{-6} mol/mL)-GdCl₃ (8.67×10^{-5} mol/mL) melts on pre-deposited Bi film electrode; (B) LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37×10^{-6} mol/mL)-GdCl₃ (8.67×10^{-5} mol/mL) melts on pre-deposited Bi film electrode at different temperatures. Deposition potential = -2.5 V, deposition time = 60 s, $S = 0.314 \text{ cm}^2$, $T = 773 \text{ K}$.

(曲线 *c*) 上的开路计时电位图, 其中沉积电位为 -2.5 V, 沉积时间为 60 s, 温度为 773 K. 在曲线 *a* 上, 电位稳定在 -2.41 V (平台 I), 可以解释为 Li 金属的沉积, 对应于 Li(I)/Li(0) 氧化/还原电对. 第二个电位平台 (平台 II) 可对应于 Gd(III)/Gd(0) 氧化/还原电对. 在曲线 *b* 上除了平台 I 之外, 还观察到平台 III (-1.70 V) 和平台 IV (0.2 V), 分别对应于 Bi-Li 金属间化合物生成和 Bi(III)/Bi(0) 氧化/还原电对. 在曲线 *c* 上, 除了平台 I 和 II 之外, 还有 4 个新平台出现 (平台 A, B, C, D). 基于 Bi-Gd 合金相图^[30], 在 Bi-Gd 合金中有 4 种稳定的金属间化合物 (Bi₂Gd, BiGd, Bi₃Gd₄, Bi₃Gd₅). 因此, 平台 A, B, C 和 D 可分别归因于这 4 种金属间化合物的两相平衡态. 综合上述分析, 图 5(A) 中的各个平台可以用以下反应方程式进行表示:

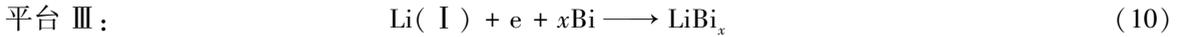


图 5(B) 为不同温度下 LiCl-KCl-BiCl₃ (3.37×10^{-6} mol/mL)-GdCl₃ (8.67×10^{-5} mol/mL) 熔盐中预负载 Bi 膜电极上的开路计时电位图. 将相对于 Ag/AgCl 参比电极的电位转化为相对于 Gd/Gd(III) 的电动势后, 可估算 Gd 在 Bi-Gd 合金中的相对偏摩尔 Gibbs 自由能和 Bi-Gd 金属间化合物中的标准生成 Gibbs 自由能. 与 Bi-Gd 合金中化学组成相关的电动势可以与 Gd 在 Bi-Gd 合金中的活度 (α_{Gd}) 相关联, 关系式为

$$\overline{\Delta G}_{\text{Gd}} = -3F\Delta E = RT \ln \alpha_{\text{Gd}} \quad (16)$$

式中: $\overline{\Delta G}_{\text{Gd}}$ (kJ · mol⁻¹ Gd) 代表 Gd 在 Bi-Gd 合金中的相对偏摩尔 Gibbs 自由能; 而 α_{Gd} 代表 Gd 在 Bi-Gd 合金中的活度, 无量纲; ΔE (V) 代表电动势; F 为 Faraday 常数 (96500 C/mol); R 为气体常数 (8.314 J · K⁻¹ · mol⁻¹); T (K) 为反应温度.

热力学性质的计算结果如表 1 所示, 其中 Gd 在 Bi-Gd 合金中的活度在 $10^{-18} \sim 10^{-5}$ 量级范围内. Bi-Gd 金属间化合物中的标准生成 Gibbs 自由能 (ΔG^\ominus) 数据根据表 2 中的计算公式得到. 对 ΔG^\ominus 数据进行了线性拟合 (如图 6 所示), 可以看出在实验范围内其与温度呈线性关系. 另外, 利用公式 $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ (其中 ΔH^\ominus 为标准生成焓, ΔS^\ominus 为标准生成熵), 并根据斜率和截距分别估算了 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus , 结果如表 3 所示.

Table 1 Thermodynamic properties of Gd in two-phase coexisting states at different temperatures

Plateau *	T/K	E_{eq}/V (vs. Ag/AgCl)	$\Delta E/V$ [vs. Gd(III)/Gd]	$\Delta \bar{G}_{\text{Gd}}^{\ominus}/[\text{kJ} \cdot (\text{mol Gd})^{-1}]$	a_{Gd}
II	723	-1.933±0.002	—	—	—
	748	-1.918±0.004	—	—	—
	773	-1.903±0.002	—	—	—
	798	-1.888±0.003	—	—	—
	823	-1.881±0.002	—	—	—
A	723	-1.106±0.003	0.827±0.005	-239.42±1.44	5.04×10 ⁻¹⁸
	748	-1.093±0.002	0.825±0.006	-238.84±1.74	2.09×10 ⁻¹⁷
	773	-1.081±0.002	0.822±0.004	-237.97±1.16	8.30×10 ⁻¹⁷
	798	-1.071±0.003	0.817±0.006	-236.52±1.74	3.29×10 ⁻¹⁶
	823	-1.067±0.003	0.814±0.005	-235.65±1.45	1.10×10 ⁻¹⁵
B	723	-1.226±0.001	0.707±0.003	-204.68±0.87	1.63×10 ⁻¹⁵
	748	-1.219±0.002	0.699±0.006	-202.36±1.74	7.38×10 ⁻¹⁵
	773	-1.209±0.003	0.694±0.005	-200.91±1.45	2.65×10 ⁻¹⁴
	798	-1.201±0.003	0.687±0.006	-198.89±1.74	9.57×10 ⁻¹⁴
	823	-1.197±0.001	0.684±0.003	-198.02±0.87	2.70×10 ⁻¹³
C	723	-1.441±0.001	0.492±0.003	-142.43±0.869	5.12×10 ⁻¹¹
	748	-1.439±0.001	0.479±0.005	-138.67±1.448	2.07×10 ⁻¹¹
	773	-1.438±0.002	0.465±0.004	-134.62±1.158	8.00×10 ⁻¹⁰
	798	-1.436±0.002	0.452±0.005	-130.85±1.448	2.72×10 ⁻⁹
	823	-1.433±0.001	0.448±0.003	-129.70±0.869	5.86×10 ⁻⁹
D	723	-1.667±0.001	0.266±0.003	-77.00±0.869	2.73×10 ⁻⁶
	748	-1.664±0.002	0.254±0.006	-73.53±1.74	7.32×10 ⁻⁶
	773	-1.662±0.003	0.241±0.005	-69.77±1.45	1.93×10 ⁻⁵
	798	-1.659±0.002	0.229±0.005	-66.30±1.45	4.57×10 ⁻⁵
	823	-1.657±0.003	0.224±0.005	-64.85±1.45	7.66×10 ⁻⁵

* Plateau II: Gd; plateau A: two-phase coexisting state between Bi and Bi₂Gd; plateau B: two-phase coexisting state between Bi₂Gd and BiGd; plateau C: two-phase coexisting state between BiGd and Bi₃Gd₄; plateau D: two-phase coexisting state between Bi₃Gd₄ and Bi₃Gd₅.

Table 2 Formulas and results of calculated Gibbs free energies of formation for Bi-Gd intermetallic compounds

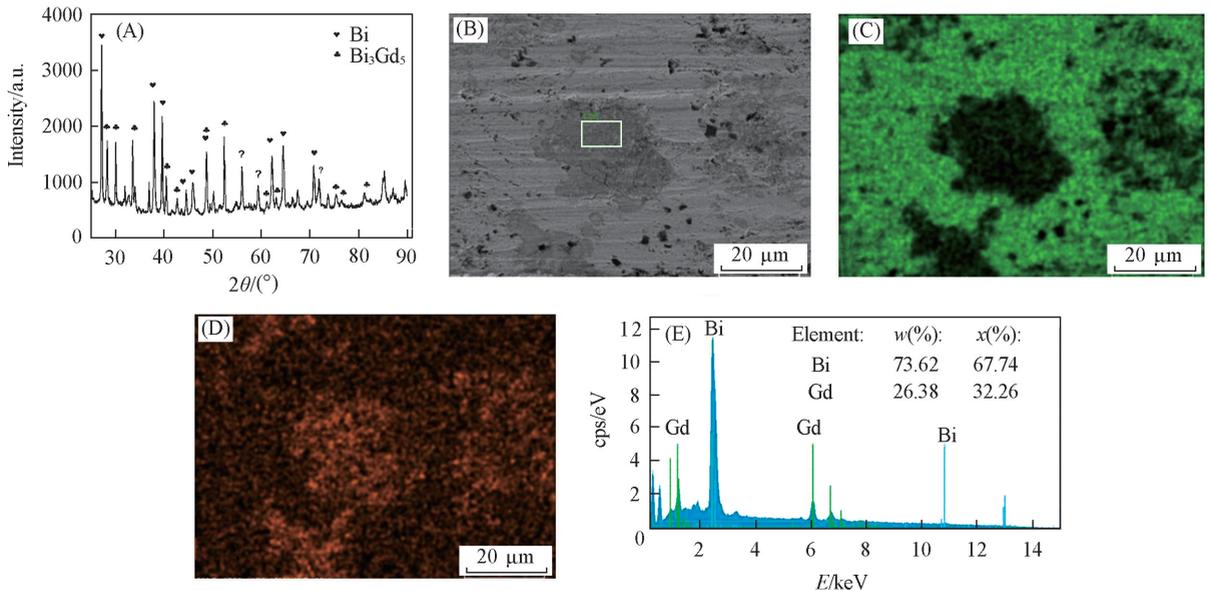
Intermetallic compound	Equation	T/K	$\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Bi ₂ Gd	$\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Bi}_2\text{Gd}) = -3F\Delta E_1$	723	-239.42±1.45
		748	-238.84±1.74
		773	-237.97±1.16
		798	-236.52±1.74
		823	-235.65±1.45
BiGd	$\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{BiGd}) = (1/2)[\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Bi}_2\text{Gd}) - 3F\Delta E_2]$	723	-222.05±1.16
		748	-220.60±1.74
		773	-219.44±1.30
		798	-217.70±1.74
		823	-216.84±1.16
Bi ₃ Gd ₄	$\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Bi}_3\text{Gd}_4) = 3\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{BiGd}) - 3F\Delta E_3$	723	-808.57±4.34
		748	-800.47±6.66
		773	-792.94±5.07
		798	-783.97±6.66
		823	-780.20±4.34
Bi ₃ Gd ₅	$\Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Bi}_3\text{Gd}_5) = \Delta G_{\text{f}}^{\ominus}(\text{Bi}_3\text{Gd}_4) - 3F\Delta E_4$	723	-885.58±5.21
		748	-874.00±8.40
		773	-862.71±6.51
		798	-850.26±8.11
		823	-845.05±5.79

Table 3 Thermodynamic data of Bi-Gd intermetallic compounds in temperature range of 723—823 K

Intermetallic compound	$\Delta H_f^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S_f^\ominus /$ (J · mol ⁻¹ · K ⁻¹)
Bi ₂ Gd	-268.10±2.53	-39.39±3.27
BiGd	-387.34±3.74	-87.38±4.83
Bi ₃ Gd ₄	-1400.22±19.96	-395.30±25.80
Bi ₃ Gd ₅	-1568.07±27.40	-521.52±35.30

2.4 Bi-Gd 合金的电解制备与表征

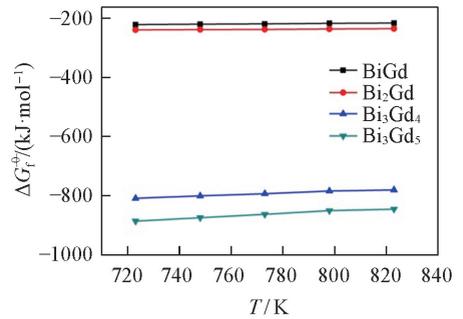
设想采用恒电位和恒电流电解 2 种方式于 773 K 下, 在 LiCl-KCl-GdCl₃ (2.9%) 熔盐中液态 Bi 电极上直接电解制备 Bi-Gd 合金. 但在 773 K 条件下并未能收集到 Bi-Gd 合金. 因此, 将实验温度升高到 923 K 后再进行电解实验. 图 7(A) 和(B) 分别为恒电位 (-1.90 V) 电解 4 h 所得 Bi-Gd 合金样品的 XRD 谱图和 SEM 照片. 从图中可以看出, 合金样品只含有一种金属间化合物 Bi₃Gd₅. 对图 7(B) 中选定的区域(方框部分)进行 Bi 和 Gd 2 种元素的能谱分析, 能谱图和分析结果分别如图 7(C)~(E) 所示. EDS 分析结果表明合金样品主要由 Bi 和 Gd 2 种元素组成, 而选定区域[图 7(B)中方框]的 Bi/Gd 原子比约为 2.10, 考虑 SEM-EDS 测量误差并结合 XRD 分析结果, 可确定合金样品由 Bi₃Gd₅ 金属间化合物和 Bi 金属两相组成.

**Fig.7 XRD pattern and SEM-EDS analysis of Bi-Gd alloy obtained in LiCl-KCl-GdCl₃ melts by potentiostatic electrolysis**

(A) XRD pattern; (B) SEM image; (C) mapping analysis image of Bi; (D) mapping analysis image of Gd; (E) EDS spectrum of the framed area in (B). Electrolysis potential=-1.9 V, electrolysis time=4 h, Bi electrode, $T=923$ K.

图 8(A) 和(B) 分别为恒电流 (-0.5 A) 电解 5.5 h 所得 Bi-Gd 合金样品的 XRD 谱图和 SEM 照片. 从图 8(A) 中可以看出, 合金样品中只含有一种金属间化合物 BiGd. 对图 8(B) 中选定的区域(方框部分)进行 Bi 和 Gd 2 种元素的能谱分析, 能谱图和分析结果分别如图 8(C)~(E) 所示. EDS 分析结果表明合金样品主要由 Bi 和 Gd 2 种元素组成, 而选定区域的 Bi/Gd 原子比约为 1.04, 考虑 SEM-EDS 测量误差并结合 XRD 分析结果, 可确定合金样品由 BiGd 金属间化合物和 Bi 金属两相组成.

综上所述, 采用多种电化学技术在 LiCl-KCl-GdCl₃ 和 LiCl-KCl-GdCl₃-BiCl₃ 熔盐体系中研究了 Gd(III) 在液态 Bi 池电极和预负载 Bi 膜电极上 773 K 条件下的电化学行为. 由于 Bi-Gd 金属间化合物生成后使 Gd 在液态 Bi 相中活度降低, 实验观察到在液态 Bi 电极上 Gd(III)/Gd(0) 的氧化还原电位要

**Fig.6 Relationship between standard Gibbs free energies of formation for four Bi-Gd intermetallic compounds and temperatures**

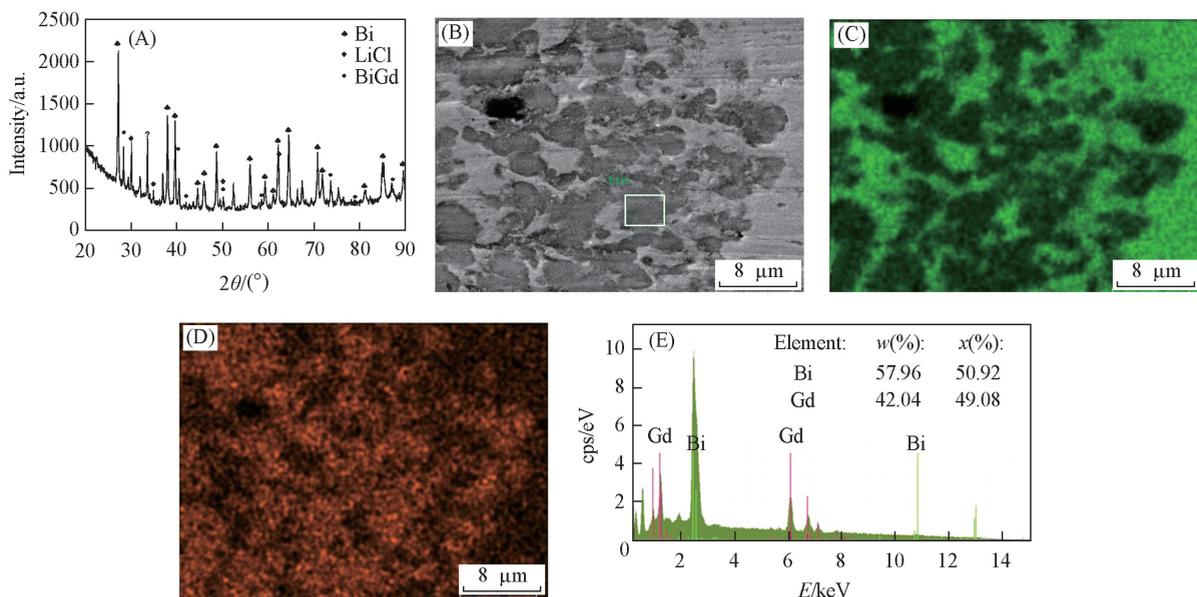


Fig.8 XRD pattern and SEM-EDS analysis of Bi-Gd alloy obtained in LiCl-KCl-GdCl₃ melts by galvanostatic electrolysis

(A) XRD pattern; (B) SEM image; (C) mapping analysis image of Bi; (D) mapping analysis image of Gd; (E) EDS spectrum of the framed area in (B). Current intensity = -0.5 A, electrolysis time = 5.5 h, Bi electrode, $T = 923$ K.

更正于在惰性 W 电极上的电位. 在 723~823 K 温度范围内, 利用电动势法 (EMF) 测量了在两相共存态下 Bi-Gd 金属间化合物的平衡电位, 并且得到了 Bi₂Gd, BiGd, Bi₃Gd₄ 和 Bi₅Gd₅ 4 种金属间化合物的生成 Gibbs 自由能和 Gd 在这些金属间化合物中的活度. 结果表明, 4 种金属间化合物的生成标准摩尔 Gibbs 自由能均与温度呈线性关系. 在 LiCl-KCl-GdCl₃ 熔盐体系中, 923 K 条件下, 利用恒电位电解和恒电流电解在液态 Bi 电极上直接制备了 Bi-Gd 合金. 在恒电位电解下获得的合金主要是 Bi₃Gd₅ 相, 而恒电流电解下获得的合金主要是 BiGd 相.

参 考 文 献

- [1] Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., *Electrochim. Acta*, **2009**, 54(22), 5300—5306
- [2] Kinoshita K., Koyama T., Inoue T., Ougier M., Glatz J. P., *J. Phys. Chem. Solids*, **2005**, 66(2—4), 619—624
- [3] Souček P., Cassayre L., Malmbeck R., Mendes E., Jardin R., Glatz J. P., *Radiochim. Acta*, **2008**, 96(4/5), 315—322
- [4] Shirai O., Iwai T., Shiozawa K., Suzuki Y., Sakamura Y., Inoue T., *J. Nucl. Mater.*, **2000**, 277(2), 226—230
- [5] McFarlane H. F., Lineberry M., *J. Prog. Nucl. Energ.*, **1997**, 31(1), 155—173
- [6] Chen L. J., Zhang M. L., Han W., Yan Y. D., Cao P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2012**, 33(2), 327—330 (陈丽军, 张密林, 韩伟, 颜永得, 曹鹏. 高等学校化学学报, **2012**, 33(2), 327—330)
- [7] Li M., Li W., Han W., Zhang M. L., Yan Y. D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(12), 2662—2667 (李梅, 李炜, 韩伟, 张密林, 颜永得. 高等学校化学学报, **2014**, 35(12), 2662—2667)
- [8] Li M., Gu Q. Q., Han W., Zhang X. M., Sun Y., Zhang M. L., Yan Y. D., *RSC Adv.*, **2015**, 5(100), 82471—82480
- [9] Castrillejo Y., Bermejo M. R., Diaz-Arocas P., Rosa F. D. L., Barrado E., *Electrochemistry*, **2005**, 73(8), 636—643
- [10] Castrillejo Y., Bermejo M. R., Arocas P. D., Martínez A. M., Barrado E., *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, 579(2), 343—358
- [11] Jiang T., Peng S. M., Li M., Pei T. T., Han W., Sun Y., Zhang M. L., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2016**, 32(7), 1708—1714 (姜涛, 彭述明, 李梅, 裴婷婷, 韩伟, 孙杨, 张密林. 物理化学学报, **2016**, 32(7), 1708—1714)
- [12] Han W., Li Z. Y., Li M., Li W. L., Zhang X. M., Yang X. G., Zhang M. L., Sun Y. J., *Electrochem. Soc.*, **2017**, 164(4), E62—E70
- [13] Han W., Ji N., Wang J., Li M., Yang X., Sun Y., Zhang M., *RSC Adv.*, **2017**, 7(50), 31682—31690
- [14] Vandarkuzhali S., Chandra M., Ghosh S., Samanta N., Nedumaran S., Prabhakara Reddy B., Nagarajan K., *Electrochim. Acta*, **2014**, 145, 86—98
- [15] Kato T., Inoue T., Iwai T., Arai Y., *J. Nucl. Mater.*, **2006**, 357(1), 105—114
- [16] Wang L., Liu Y. L., Liu K., Tang S. L., Yuan L. Y., Lu T., Chai Z. F., Shi W. Q., *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162(9), E179—E184

- [17] Liu Y. L., Yuan L. Y., Kui L., Ye G. A., Zhang M. L., He H., Tang H. B., Lin R. S., Chai Z. F., Shi W. Q., *Electrochim. Acta*, **2014**, *120*, 369—378
- [18] Li M., Wang J., Han W., Yang X. G., Zhang M., Sun Y., Zhang M. L., Yan Y. D., *Electrochim. Acta*, **2017**, *228*, 299—307
- [19] Iizuka M., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*(1), 84—88
- [20] Caravaca C., de Córdoba G., Tomás M. J., Rosado M., *J. Nucl. Mater.*, **2007**, *360*(1), 25—31
- [21] Tang H., Pesic B., *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, *161*(9), D429—D436
- [22] Bermejo M. R., Gómez J., Medina J., Martínez A. M., Castrillejo Y., *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, *588*(2), 253—266
- [23] Nourry C., Massot L., Chamelot P., Taxil P., *Electrochim. Acta*, **2008**, *53*(5), 2650—2655
- [24] Nourry C., Massot L., Chamelot P., Taxil P., *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, *39*(12), 2359—2367
- [25] Nourry C., Massot L., Chamelot P., Taxil P., *J. Appl. Electrochem.*, **2009**, *39*(6), 927—933
- [26] Zhou W., Liu Y. L., Liu K., Liu Z. R., Yuan L. Y., Wang L., Feng Y. X., Chai Z. F., Shi W. Q., *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, *162*(10), D531—D539
- [27] Seon F., Picard G., Tremillon B., *Electrochim. Acta*, **1983**, *28*(2), 209—215
- [28] Shibata H., Hayashi H., Akabori M., Arai Y., Kurata M., *J. Phys. Chem. Solids*, **2014**, *75*(8), 972—976
- [29] Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernández P., Rodríguez J. A., Barrado E., *Electrochim. Acta*, **2014**, *118*, 58—66
- [30] Wang J. S., Li C. R., Guo C. P., Du Z. M., Wu B., *Calphad.*, **2013**, *41*, 1—5

Electrochemical Behaviour of Gd(III) on Bi Electrode and Thermodynamic Data of Bi_xGd_y Intermetallic Compounds in LiCl-KCl Molten Salts[†]

JIANG Tao^{1*}, WANG Ning¹, PENG Shuming¹, LI Mei², HAN Wei², CHEN Yitung³

(1. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China;

2. Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Ministry of Education,

College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

3. Department of Mechanical Engineering, University of Nevada Las Vegas, Las Vegas NV, 89154-4027, United States)

Abstract Electrochemical behaviours of Gd(III) were investigated on liquid Bi pool electrode and Bi film electrode in eutectic LiCl-KCl molten salts in the temperature range of 723—823 K by a series of electrochemical techniques. Moreover, the thermodynamic data, such as activities and relative partial molar Gibbs energies of Gd in the Bi-Gd alloys as well as the Gibbs energies, enthalpies and entropies of formation for Bi₂Gd, BiGd, Bi₃Gd₄ and Bi₃Gd₅ were calculated using open circuit chronopotentiometry. Galvanostatic and potentiostatic electrolysis were performed to prepare the Bi-Gd alloy on liquid Bi electrode. The alloy samples were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scanning electronic microscopy-energy dispersive spectrometry (SEM-EDS). The results indicate that Bi-Gd alloys are comprised of BiGd and Bi₃Gd₅ phase, respectively.

Keywords Electrochemical behaviour; Bi electrode; Thermodynamic property; Bi-Gd alloy; Molten chloride (Ed.: S, Z, M)

[†] Supported by the the National Natural Science Foundation of China(Nos. U1630102, 11675044, 11575047), the Major Research Plan of the National Natural Science Foundation of China(Nos. 91426302, 91326113) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(No. HEUCF2016012).