

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.03.010

温度和钇含量对 $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 电解质体系 电导率的影响

于 兵, 康 佳, 黄海涛, 张全军, 刘玉宝, 闫奇操

(包头稀土研究院 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 包头 014030)

摘 要: $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系的电导率直接关系到熔盐电解法制备稀土钇合金过程的机理及节能增效。在 1 173~1 373 K, 使用连续变化电导池常数法(CVCC)法测定不同配比 LiF-YF_3 、 $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系的电导率, 发现熔盐电导率随着温度的降低和熔盐中 YF_3 、 Y_2O_3 含量的增加而减小, 原因是大粒度络合离子的产生以及熔盐黏度的增加, 导致熔盐中小体积自由离子(如 Li^+ 和 F^-) 的迁移阻力降低; 熔盐电导率随温度变化的规律符合 Arrhenius 方程。通过拟合获得了合理的二元和三元熔盐电导率与成分、温度之间的经验公式, 可用来确定熔盐电导率的变化规律, 为熔盐电解法制备钇合金奠定理论基础。

关键词: 电导率; $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 熔盐; CVCC; 温度

中图分类号: TF111

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2021)03-0063-06

Effects of Temperature and Yttrium Content on Conductivity of $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Molten Salt System

YU Bing, KANG Jia, HUANG Haitao, ZHANG Quanjun, LIU Yubao, YAN Qicao

(State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization,
Baotou Research Institute of Rare Earths, Baotou 014030, China)

Abstract: The conductivity of $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ molten salt system is directly related to the mechanism, energy saving and efficiency improvement of rare earth yttrium alloy prepared by molten salt electrolysis. The conductivity of LiF-YF_3 and $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ molten salt systems with different ratios was measured by CVCC method at 1 173—1 373 K. It was found that the conductivity of molten salt decreased with the decrease of temperature and the increase of YF_3 and Y_2O_3 contents in molten salt. The reason may be that the generation of large particle size complex ions and the increase of viscosity of molten salt lead to the decrease of migration resistance of small volume free ions (such as Li^+ and F^-) in molten salt; the conductivity of molten salt changes with temperature. The law is in accordance with Arrhenius equation. The reasonable empirical formula between conductivity of binary and ternary molten salt and composition and temperature was obtained by fitting, which can be used to determine the change rule of molten salt conductivity, which laid theoretical foundation for the preparation of yttrium alloy by molten salt electrolysis.

Key words: electrical conductivity; $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ molten salts; CVCC; temperature

收稿日期: 2020-08-11

基金项目: 北方稀土科技开发项目(2019H2079); 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室自主课题(2018Z2002, 2019Z2055, 2020Z2132)

Fund: Supported by the Scientific and Technological Development Projects of China Northern Rare Earth High-tech Co., Ltd. (2019H2079); Independent Projects of the State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization (2018Z2002, 2019Z2055, 2020Z2132).

作者简介: 于 兵(1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事稀土火法冶金研究。

通信作者: 闫奇操(1985—), 男, 博士, 工程师, 主要从事稀土火法冶金研究。

引用格式: 于 兵, 康 佳, 黄海涛, 等. 温度和钇含量对 $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 电解质体系电导率的影响[J]. 有色金属工程, 2021, 11(3): 63-68.

YU Bing, KANG Jia, HUANG Haitao, et al. Effects of Temperature and Yttrium Content on Conductivity of $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ Molten Salt System[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(3): 63-68.

钇(Y)属于稀土轻金属,是首个被发现的稀土元素,常被作为其它合金的添加剂、新型激光材料、高温超导材料和先进储氢材料的原料,在工业体系中扮演着举足轻重的角色^[1-4]。熔盐电解法是传统制备稀土钇基合金的方法^[5-6]。本文作者所在团队长期从事氟化物、氟-氧化物体系中,熔盐电解制备稀土金属和稀土基合金的研究^[7-10],但目前的熔盐电解工艺仍然处于一个黑箱操作的阶段,该工艺流程仍然需要依赖操作经验,少有关于电解质组成及性质规律方面的研究报道,这成为制约熔盐电解法制备稀土金属及其合金高质量发展的关键问题之一。电导率是反映电解质导电性能的量,对电导率的研究直接影响我们对熔盐结构及性质的了解,不但有助于提高电流效率、节省电能,同时对活性离子在熔盐中的传导方式有进一步的了解,因此准确测量熔盐的电导率具有重要意义。

传统测量熔盐电导率的方法主要有交流阻抗法、四电极法、电桥法和 CVCC 法^[11-15],其中 CVCC 法(连续改变电导池常数法)具有快速、灵敏等特点,在导线电阻与极化电阻不变的情况下,通过改变电导池常数来改变熔盐电阻的大小,由于因变量(熔盐电阻)与自变量(电导池常数)呈线性关系,对于一个被施加固定频率的电路,可以准确测量出该熔盐的电导率^[13-15]。熔盐电解法制备钇合金主要在 $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系中进行。20 世纪 60、70 年代,美国的研究人员曾经测量过 LiF-YF_3 体系在不同配比和温度条件下的电导率值,然而由于其测量范围宽、

测量间隔大,导致现有数据难以满足科研人员对研究熔盐电解制备钇合金过程的需求,之后很少有关于该体系电导率方面的报道^[16-17]。由于向 LiF-YF_3 体系中加入高熔点的 Y_2O_3 作为制备钇合金的钇源,会导致原有体系的电导率急剧变化,二元体系电导率的研究已经满足不了现阶段的要求。为此,本文采用 CVCC 法测量不同条件(温度、配比)下 LiF-YF_3 、 $\text{LiF-YF}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 体系电导率的变化规律,并总结合理的经验公式。研究结果对准确测量二、三元熔盐体系电导率有非常重要的意义,同时可帮助人们对熔盐电解所需最佳电解质体系的选取及对活性离子在熔盐中的传导方式进行进一步了解。

1 实验

1.1 仪器与试剂

LiF 、 YF_3 、 Y_2O_3 均购买于上海麦克林生化科技公司,纯度均为 99.99%。 KCl 为分析纯试剂(AR),购买自国药集团化学试剂有限公司。研究使用化学试剂的保存与配制均在真空手套箱中进行,以保证化学试剂的纯净度。配制水溶液所用溶剂均为去离子水。高温实验均在高纯氩气(氧分压小于 10^{-6})、气流为 0.5 L/min 的条件下进行。

实验在竖炉中完成,采用二电极体系,以钼丝为工作电极,钨丝为参比电极,BN 管作为毛细管,使用 S 型热电偶进行温度检测,使用 Autolab 电化学工作站测量不同频率的电信号,并连接电脑中的 Nova 2.1 软件记录实验数据,装置示意图如图 1 所示。

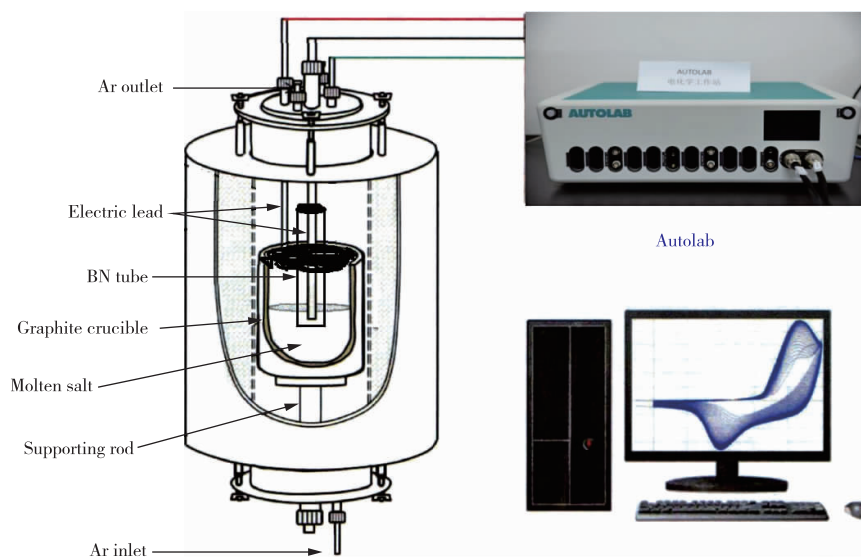


图1 电导率测试实验装置图

Fig. 1 Schematic diagrams of experimental apparatus used for conductivity tests

1.2 实验方法

使用 CVCC 法测定熔盐电导率时,在固定频率(10 kHz)下,通过改变固定毛细电导池长度(L_1-L_2),测得长度变化前后电路的总电阻的变化量(R_1-R_2),再通过标准液标定的方法得到该体系电导池常数(L_1-L_2)/ A ,根据公式(1)就可以准确的计算出该熔盐的电导率^[17]。

$$R = \kappa \frac{A}{L} \quad (1)$$

式中, R —熔盐电阻, Ω ; A —导体截面积, cm^2 ; L —导体长度, cm ; κ —电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

实验中采用 0.1、0.01、0.001 mol/L 的 KCl 水溶液作为标准溶液。从配制好的 KCl 水溶液中取出 22 mL 倒入坩埚($\Phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$)内,将坩埚放入竖炉内,在常温下测量熔盐电导率,测量完毕后,进行温度测量,最后取出坩埚。

选择 LiF-YF₃、LiF-YF₃-Y₂O₃ 熔盐体系为研究对象,分别测定 1 173、1 223、1 273、1 323、1 373 K 下的熔盐电导率,研究温度、成分对二元、三元熔盐电导率的影响规律,并总结出合理的经验公式,从而确定最佳的熔盐体系,为熔盐电解法制备钇基合金奠定了坚实理论基础。

2 结果与讨论

2.1 电导池常数(L_1-L_2)/ A 的标定

使用 CVCC 法测定了 0.1、0.01、0.001 mol/L 的 KCl 标准溶液的电阻后,根据式(1)计算得出电导池常数(L_1-L_2)/ A 数据见表 1。由表 1 可知,计算出的电解池常数的误差在 0.5% 以下,电解池常数取其平均值,35.02 cm^{-1} 。

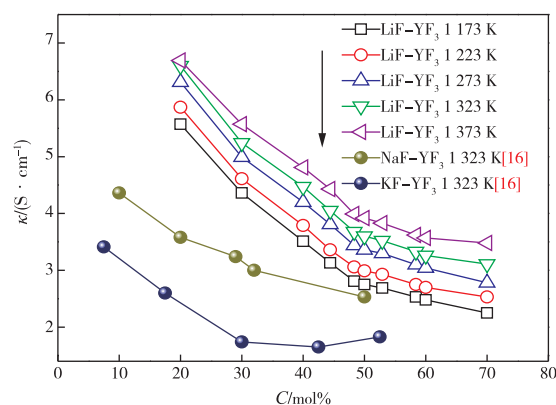
表 1 20 °C 时标准熔盐的电导率及电导池常数

Table 1 The electrical conductivity and cell constants of standard conductivity solution at 20 °C

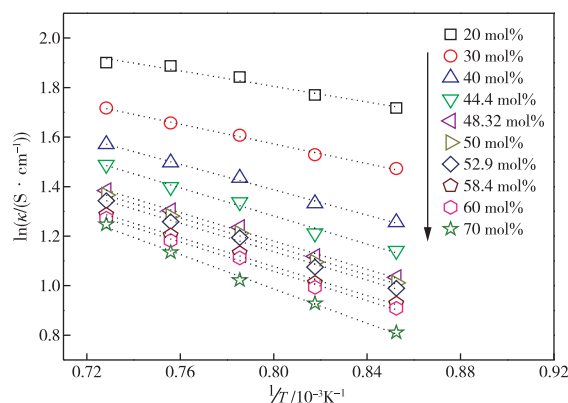
KCl solution concentrations/ (mol · L ⁻¹)	Electrical conductivities/ (S · cm ⁻¹)	Cell constants/ cm ⁻¹
0.1	0.011 67	35.12
0.01	0.001 225	35.01
0.001	0.000 147	34.92

2.2 温度和钇含量对熔盐电导率的影响

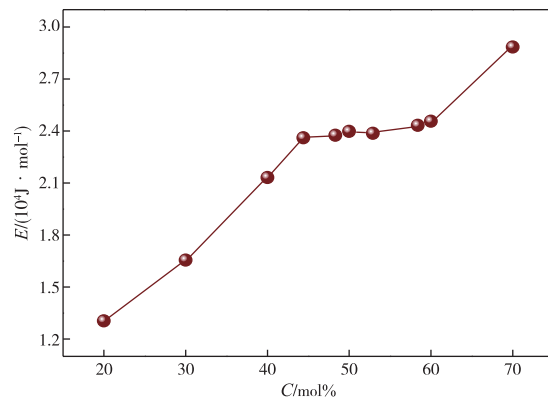
不同比例 LiF-YF₃ 熔盐体系电导率与温度的关系如图 2 所示,由图 2(a)中的数据绘制出熔盐电导率对数与温度倒数的关系图如图 2(b)所示,根据 2(b)拟合曲线得到的不同熔盐体系电导活化能如图 2(c)所示,不同温度与 LiF-YF₃ 熔盐体系电导率之间关系的三维图如图 2(d)所示。



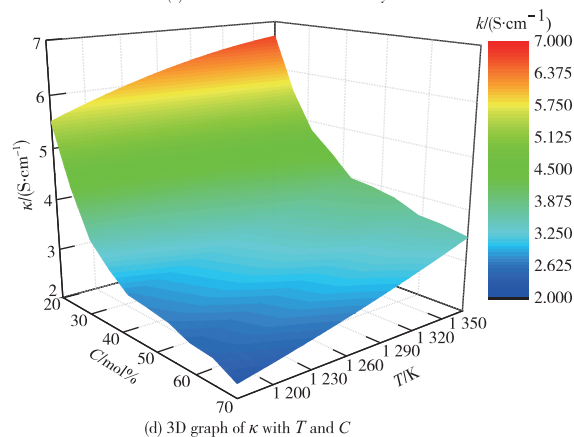
(a) Variations of κ as a function of C



(b) Logarithm of κ is variation with reciprocal of T



(c) E with different molten salt systems



(d) 3D graph of κ with T and C

图 2 LiF-YF₃ 熔盐体系电导率与温度的关系
Fig. 2 Relationship between conductivity and temperature of LiF-YF₃ molten salt system

从图 2(a)看出,以 LiF 作为支持电解质的熔盐电导率比 NaF 和 KF 的高很多,说明 LiF-YF₃ 熔盐体系电解制备稀土钪合金,在电流效率方面具有明显优势。同时,实验还发现,随着温度的升高,熔盐电导率增加,这是因为温度升高导致离子热运动增强,增加了熔盐中离子的动能,弱化了离子键能,减小了带电离子的定向迁移阻力。熔盐中 YF₃ 含量的增加,熔盐电导率随之减低,这是由于熔盐中含 Y 大颗粒络合物增加,阻碍了导电离子的定向迁移,同时 YF₃ 含量增加,熔盐的熔点随之升高,导致熔盐黏度增加,从而阻碍了导电离子的定向迁移。当 YF₃ 含量高于 50%,熔盐电导率的降低速度明显下降,这是大颗粒离子的阻碍作用降低所导致的,胡宪伟^[18]在研究 LiF-NdF₃ 熔盐体系电导率时得到了类似的结论。

从图 2(a)中发现电解质的电导率随着温度的升高而增大,从图 2(b)中的拟合曲线可以看出,实验测定结果与 Arrhenius 类型曲线相符合,如式(2)所示^[19]。

$$\kappa = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, κ —熔盐电导率, S/cm; A—指前因子;

E—熔盐电导活化能, J; R—气体常数, 8.314 J/(K·mol); T—温度, K。

从图 2(c)可以看出,随着熔盐中 YF₃ 含量的增加,熔盐的黏度增加,自由移动离子减少,自由离子迁移需要的能量增加,导致熔盐电导活化能增大。根据熔盐的 Arrhenius 关系式,计算得到熔盐的指前因子对数 lnA 以及活化能 E 数据见表 2。通过 Origin 对所测二元熔盐电导率数据进行一元二次拟合^[20-21],获得温度与熔盐电导率的经验方程见式(3),发现经验公式的拟合度高,说明得到的经验公式能够比较准确地反映混合熔盐电导率随温度和成分改变的变化规律。

$$\kappa = A + BT10^{-3} + CT^2 10^{-6} \quad (3)$$

式中, κ —熔盐电导率, S/cm; A、B、C 为相关系数, S·cm⁻¹、单位分别为 S/(cm·K)、S·cm⁻¹·K⁻²; T—温度, K。

从图 2(d)可以看出,高温和低 YF₃ 含量,可以提高熔盐电导率,而低温和高 YF₃ 含量,则会抑制熔盐的电导率的提高,这一结论与对图 2(a)分析的相同,说明本文研究获得的经验公式在 1 173~1 373 K 内能够准确描述熔盐电导率随成分变化的规律。

表 2 根据经验方程所得 LiF-YF₃ 熔盐体系在 1 173~1 373 K 的电导活化能、指前因子等数据

Table 2 The activation energy of conductance and pre exponential factors of LiF-YF₃ molten salt system at 1 173—1 373 K obtained according to the empirical equation

YF ₃ contents/ mol%	A/ (S·cm ⁻¹)	B/ (S·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)	C/ (S·cm ⁻¹ ·K ⁻²)	Fitting degree	lnA	E/J
20.0	-27.66	47.40	-16.29	0.973	3.06	13 042.17
30.0	-1.43	3.92	0.86	0.993	3.16	16 547.27
40.0	-5.12	8.01	-0.57	0.993	3.44	21 316.51
44.4	-0.47	0.03	2.57	0.983	3.55	23 604.11
48.3	-5.11	7.41	-0.57	0.992	3.47	23 749.11
50.0	-2.80	3.72	0.86	0.992	3.47	23 973.83
52.9	-4.51	6.47	-0.29	0.990	3.43	23 865.17
58.4	-3.04	4.07	0.57	0.992	3.42	24 330.92
60.0	-1.19	1.12	1.71	0.992	3.42	24 566.46
70.0	7.09	-12.83	7.43	0.998	3.76	28 839.10

参考实际熔盐电解制备钪合金所使用的熔盐成分,选取 LiF-YF₃-Y₂O₃ (LiF 和 YF₃ 的摩尔比为 1:1, Y₂O₃ 摩尔含量在 0~2%) 为研究对象,考察熔盐电导率随 Y₂O₃ 含量的变化规律,结果如图 3 所示。

从图 3(a)可以看出,随着熔盐中 Y₂O₃ 含量的增加,熔盐电导率降低,这是由于加入更高熔点的 Y₂O₃ 后,熔盐黏度进一步降低,同时引入 Y₂O₃ 后,熔盐中会产生更多的大体积络合离子,熔盐中小体积自由离子(如 Li⁺ 和 F⁻) 的迁移阻力降低,熔

盐电导率下降,胡宪伟在研究 NdF₃-LiF-Nd₂O₃ 体系熔盐电导率时获得过相似的结论^[18]。从图 3(b)可以看出,实验测定结果与 Arrhenius 类型曲线相符合,根据图 3(b)和式(2)得到不同 Y₂O₃ 含量的熔盐体系的拟合曲线数据计算得到熔盐的指前因子对数 lnA 以及活化能 E,分别对 lnA、E 与 Y₂O₃ 浓度关系进行线性拟合,结果如图 3(c)所示,图中的点为 Arrhenius 公式计算结果,线为计算结果的拟合曲线,得到 lnA、E 与 Y₂O₃ 含量线性拟合

关系公式为:

$$\ln A = 3.428 + 0.206C_{Y_2O_3} \quad (3)$$

$$E = 23443.63 + 3140.46C_{Y_2O_3} \quad (4)$$

式中, $C_{Y_2O_3}$ —Y₂O₃ 含量, mol%。

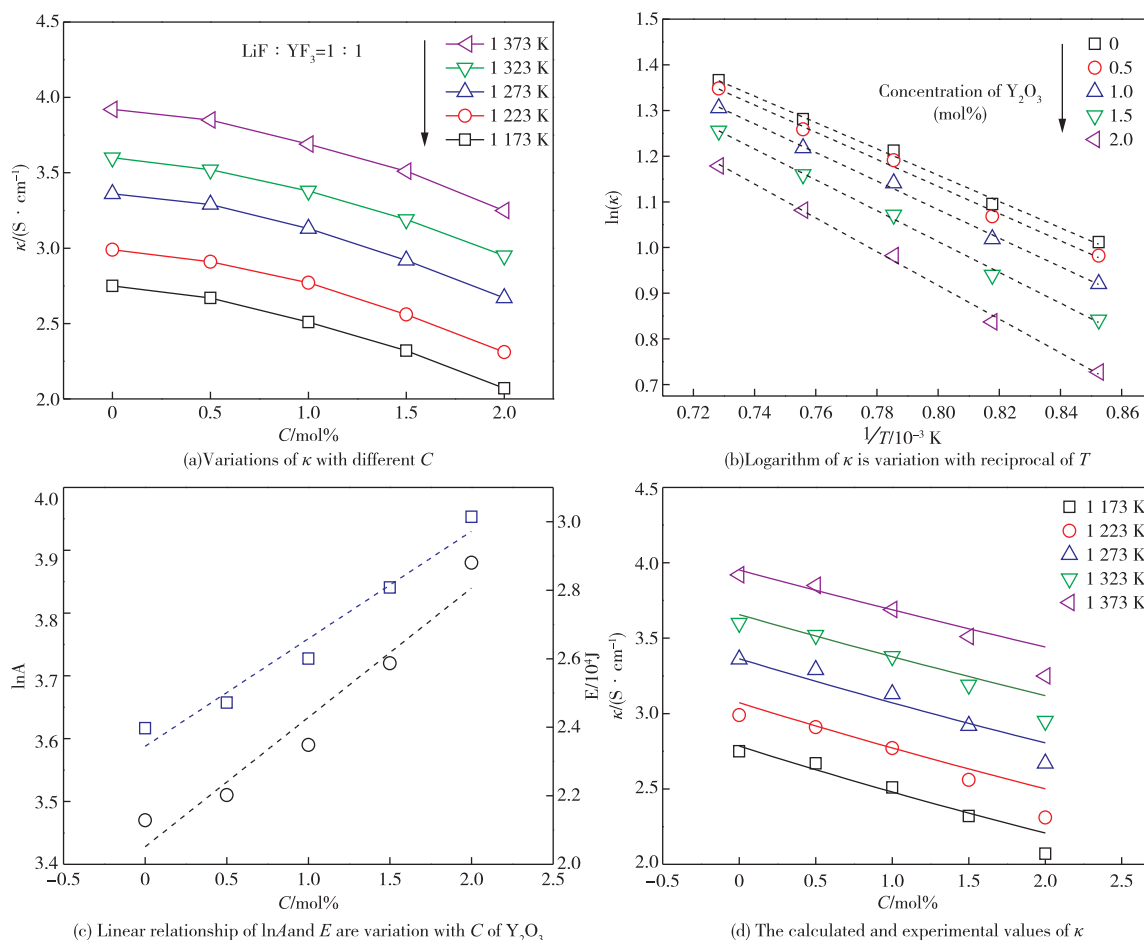


图3 Y₂O₃ 含量不同时熔盐体系电导率与温度的关系

Fig. 3 Variations of the electrical conductivities as a function of temperatures

将式(3)、式(4)代入式(2)后得到温度 1 173~1 373 K、Y₂O₃ 含量 0~2 mol%, 熔盐电导率与熔盐体系温度、熔盐中 Y₂O₃ 含量的函数关系式(式 5)。

$$\ln k = - \frac{(3.428 + 0.206C_{Y_2O_3}) - \frac{23443.63 + 3140.46C_{Y_2O_3}}{8.314T}}{8.314T} \quad (5)$$

从图 3(d)可以看出, 采用式(5)计算获得的熔盐电导率值与实验值具有较好的一致性。

3 结论

1) 在 1 173~1 373 K, 温度、LiF-YF₃ 和 LiF-YF₃-Y₂O₃ 体系中的钇含量对熔盐电导率有较大影响, 随着熔盐温度的升高, 熔盐的电导率增加, 随着熔盐体系中 YF₃、Y₂O₃ 含量的增加, 熔盐的电导率降低。

2) 电导率的线性拟合符合 Arrhenius 公式, 根据拟

合数据所得公式 $\ln k = - \frac{(3.428 + 0.206C_{Y_2O_3}) - \frac{23443.63 + 3140.46C_{Y_2O_3}}{8.314T}}{8.314T}$ 能够比较准确地反映混合熔盐电导率随着温度和成分改变的变化规律。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, LI X, CAI Y, et al. Improved hydrogen storage performances of Mg-Y-Ni-Cu alloys by melt spinning[J]. Renewable Energy, 2019, 138: 263-271.
- [2] ZHANG Y, LI Y, ZHANG W, et al. Gaseous hydrogen storage properties of Mg-Y-Ni-Cu alloys prepared by melt spinning[J]. Journal of Rare Earth, 2019, 37(7): 750-759.
- [3] ZHU C, ZHOU L, ZHENG J, et al. Cluster on interface of LPSO phase and matrix in Mg-Gd-Y-Ni alloy atomic scale insight from HAADF-STEM[J]. Materials Letters, 2019, 235: 71-75.

- [4] YU L, CHEN X, WANG S, et al. Atomic-scale observation of β' and LPSO phase in Mg-Y-Ni alloy by HAADF-STEM[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(20):3545-3553.
- [5] XIE G, EMA K, ITO Y. Electrochemical formation of Ni-Y intermetallic compound layer in molten chloride[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993, 23(7):753-759.
- [6] HAN W, ZHAO Q, WANG J, et al. Electrochemical behavior of Y(III) and preparation of Y-Ni intermetallic compounds in molten LiCl-KCl salts[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(1):90-97.
- [7] 张志宏, 陈国华, 于兵, 等. 一种共沉积法制备稀土钕合金的方法: CN201410173710.4[P]. 2014-07-15.
ZHANG Zhihong, CHEN Guohua, YU Bing, et al. A method for preparing Pr-Nd-Gd alloys by co-deposition: CN201410173710.4[P]. 2014-07-15.
- [8] 陈国华, 王小青, 刘玉宝, 等. 熔盐电解法制备镨钕铈合金的研究[J]. *稀土*, 2015, 36(1):80-83.
CHEN Guohua, WANG Xiaoqing, LIU Yubao, et al. Preparation of Pr-Nd-Dy alloys by molten salt electrolysis[J]. *Chinese Rare Earth*, 2015, 36(1):80-83.
- [9] YAN Q C, GUO X M. Preparation and characterization of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloys in $\text{LiF-CaF}_2\text{-SmF}_3$ molten salt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 747:994-1001.
- [10] YAN Q C, GUO X M. Electrochemical behavior for preparation of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ alloy in $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2\text{-SmCl}_3$ molten salt[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789:476-482.
- [11] 黄有国, 赖延清, 田忠良, 等. 高温熔盐电导率测试方法[J]. *轻金属*, 2007(10):33-37.
HUANG Youguo, LAI Yanqi, TIAN Zhongliang, et al. Methods for measuring electrical conductivity of high temperature molten salts[J]. *Light Metals*, 2007(10):33-37.
- [12] 王常珍. 冶金物理化学研究方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
WANG Changzhen. Research approaches for physical chemistry of metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [13] 王兆文, 胡宪伟, 高炳亮, 等. CVCC法测定冰晶石系熔盐电导率的应用研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(7):786-789.
WANG Zhaowen, HU Xianwei, GAO Bingliang, et al. Application of measuring electrical conductivity of cryolite-based melts by CVCC technique[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2006, 27(7):786-789.
- [14] KIM K B, SADOWAY D R. Electrical conductivity measurements of molten alkaline-earth fluoride[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(4):1027-1033.
- [15] KIM K B, SADOWAY D R. Electrical conductivity measurements of binary solutions of molten Alkaline-earth fluorides[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(8):2128-2133.
- [16] MEAKER R E, PORTER B, KESTERKE D G. Electrical conductivity and density of fluoride systems[R]. Washington DC: United States Department of the Interior, 1971.
- [17] JONES G, CHRISTIAN S M. The measurement of the conductance of electrolytes. VI. galvanic polarization by alternating current[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1935, 57(2):272-280.
- [18] 胡宪伟. $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ 系熔盐结构的研究与应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.
HU Xianwei. Study on ionic structure and its application of $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ system melts[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [19] 高小霞. 电分析化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
GAO Xiaoxia. An introduction to electroanalytical method[M]. Beijing: Science Press, 1986.
- [20] MONIKA Z M, WLODZIMIERZ S. Electrical conductivity of molten cesium chloride-dysprosium(III)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 208:47-51.
- [21] REDKIN A, ZAIKOV Y, DEDYUKHIN A, et al. Electrical conductivity of molten electrolytes with a common cation[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(12):F179-F182.