

高温氯化物熔盐中使用的 Ag/AgCl 参比电极研究进展

王有群, 林如山, 叶国安*, 何辉, 唐洪彬, 贾艳虹
(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

摘要:综述了用于高温氯化物熔盐体系的 Ag/AgCl 参比电极的研究进展, 阐述了熔盐 Ag/AgCl 参比电极常见结构及制作过程, 总结了影响电极稳定性和重现性的主要因素如隔膜材质 (Pyrex 玻璃、石英、刚玉和莫来石)、H₂O 及 AgCl 含量等, 展望了高温氯化物熔盐中的 Ag/AgCl 参比电极未来发展趋势。

关键词:高温氯化物熔盐; 参比电极; Ag/AgCl 电极; 熔盐电解
中图分类号: TQ151.9 **文献标志码:** A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0021-05

Progress of Ag/AgCl reference electrode in high-temperature chloride molten salt

WANG You-qun, LIN Ru-shan, YE Guo-an*, HE Hui, TANG Hong-bin, JIA Yan-hong
(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The progress of the Ag/AgCl electrode in the high-temperature chloride molten salt is reviewed. Various structures and preparation processes of the Ag/AgCl reference electrodes is elaborated. The main factors affecting their stability and reproducibility such as the materials of membrane (Pyrex glass, quartz, alumina and mullite, etc.), the amount of H₂O and AgCl contents are discussed. The developing trends of Ag/AgCl electrode in chloride melts are also prospected.

Key words: high-temperature chloride molten salt; reference electrode; Ag/AgCl electrode; molten salt electrolysis

高温氯化物熔盐电解可用于难熔过渡金属、稀土和锕系元素(如铀和钍等)的提取和分离, 电极电位的精确控制直接影响提取和分离效率, 通常熔盐中的工作电位是通过参比电极调控, 因此制备具有长期稳定性和良好重现性的参比电极是进行高温氯化物熔盐电化学研究的前提^[1]。

高温熔盐中使用的稳定可靠的参比电极的选择和建立仍存在一定的困难。Littlewood^[2]总结了高温熔盐电化学研究使用的参比电极须满足以下条件: ①重现性—不同时期进行的实验研究方能直接比对; ②稳定性—当外部熔盐体系发生较大改变时, 参比电极仍可稳定使用; ③独立性—采用隔膜将参比电极与外部熔盐隔开, 避免熔盐相互污染, 但由隔膜产生的液界电势须固定不变或减至最小值; ④牢固性—具有一定的机械强度, 避免由于碰撞而致使参比电极破裂而玷污熔盐。

1 高温氯化物熔盐中使用的主要参比电极

目前, 高温氯化物熔盐研究中主要使用准参比、

Cl⁻/Cl₂^[3] 和 Ag/AgCl 等电极。

准参比电极为惰性金属(Pt^[4-5])丝或石墨^[6-8]棒插入熔盐中而成。准参比电极的优点为电极内离子的环境是稳定不变的, 较长时间内参比电极的电位可保持不变, 即电解时不会发生较大的电位漂移。由于使用参比电极可避免电极反应发生时出现的不确定性, 因此熔盐电化学测试和分离过程通常不使用准参比电极。

Cl⁻/Cl₂ 参比电极结构如图 1 所示, Cl⁻/Cl₂ 参比电极的反应方程如式(1), 电位是由 Cl⁻ 和 Cl₂ 的比例决定的。

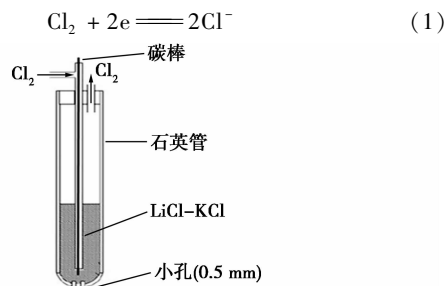


图 1 Cl⁻/Cl₂ 参比电极

Cl^-/Cl_2 参比电极的结构复杂,需使用有毒气体 Cl_2 ,较少直接应用于熔盐电化学研究。 Ag/Ag^+ 电对具有良好的可逆性^[9],电极结构简单,因此 Ag/AgCl 参比电极广泛应用于高温熔盐电化学研究。

由于不同国家和研究机构使用的 Ag/AgCl 参比电极的结构及 AgCl 含量存在一定的差异,为便于对比和参考氧化还原电位值及研究熔盐中化学反应的热力学,需转换为相对于 Cl^-/Cl_2 的电位。 Ag/AgCl 电极电位转化为对应的 Cl^-/Cl_2 电位时,需假设 AgCl 的活度系数为 1 且 Ag 的活度为 1, Ag/AgCl 参比电极的电势($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)表达式为:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 + (RT/nF) \ln X_{\text{AgCl}} \quad (2)$$

由 Yang 等^[3]研究 Cl^-/Cl_2 和 Ag/AgCl 电极的实验数据, $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$ 相对于 Cl^-/Cl_2 的电位值表达式如下:

$$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0 = -1.0910 + 0.0002924T(\text{K}) \quad (3)$$

如当 AgCl 于 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 熔盐中的质量分数为 1% 时,即摩尔分数为 $X_{\text{AgCl}} = 0.0039$ 时, Ag/AgCl 参比电极于 733 K 时相对于 Cl^-/Cl_2 的电位为 -1.226 V ^[10]。

2 高温氯化物熔盐中 Ag/AgCl 参比电极的研究进展

目前, Ag/AgCl 参比电极广泛应用于高温氯化物熔盐中。由于 Ag/Ag^+ 为可逆反应,主要的挑战仍为隔膜材料的选择^[11]。根据隔膜材质不同,氯化物熔盐中使用的 Ag/AgCl 参比电极可分为 Pyrex 玻璃(SiO_2 81%、 Na_2O 4% 及 B_2O_3 13%)、石英(SiO_2)、刚玉(Al_2O_3)和莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)隔膜 Ag/AgCl 参比电极。

2.1 Pyrex 玻璃隔膜 Ag/AgCl 参比电极

Pyrex 玻璃由于廉价及易采用吹泡技术烧制(厚度可小至 0.5 mm),可为钠离子扩散提供良好的离子导通的通道^[8],因此常作为 Ag/AgCl 电极的隔膜材料。Pyrex 玻璃隔膜 Ag/AgCl 参比电极广泛应用于高温氯化物熔盐中镧系和裂片元素离子的电化学研究^[12-16]。

水氧含量较低的手套箱中使用的 Ag/AgCl 参比电极的结构简单(如图 2^[17-18]所示),将一端封口的 Pyrex 玻璃管加入一定量的 AgCl 和相应的熔盐后,将 Ag 丝插入熔盐中即可。早在 1956 年 Bockris 等^[19]制备了玻璃隔膜参比电极,以阻止 Ag^+ 扩散,350~500℃ 时玻璃管的电阻为数千欧姆, AgCl 的摩尔分数为 0.7%~5.0% 时,电极电位符合 Nernst

方程。威斯康辛州立大学的 Sridharan 等^[20]为测定熔盐中镧系元素和铀的电化学行为,使用 Pyrex 玻璃管作为隔膜,制备了微型的 Ag/AgCl 参比电极。

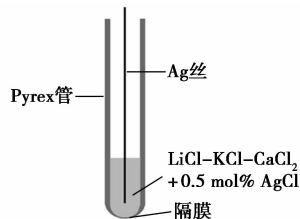


图 2 Ag/AgCl 参比电极

2.2 石英隔膜 Ag/AgCl 参比电极

由于 Pyrex 玻璃的软化点较低,此类参比电极的使用温度一般低于 600℃,而石英的熔点高于 1500℃,也常用于制备参比电极。无机变色材料如 WO_3 、 V_2O_5 、 MoO_3 等可实现离子(Li^+ 或 Na^+ 等)的可逆注入和抽出^[21],基于这一原理韩国原子能研究院(KAERI)核化学研究室的 Park 等^[22]制备了表面含有氧化钨的石英隔膜参比电极,对比了 3 种材质的 Ag/AgCl 参比电极的离子导电性能及在 400~700℃ 下在 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 熔盐中的电化学性能:①Pyrex 玻璃管参比电极(Py-REF);②石英玻璃管参比电极(Quartz-REF);③钨片连接石英管参比电极(W-tip-Quartz-REF)。

W-tip-Quartz-REF 参比电极的结构如图 3 所示,隔膜的制备过程为:①首先将长为 7 mm,直径为 1 mm 的钨丝于火焰上煅烧一段时间,得到多孔结构氧化层(W_xO_y);②将煅烧过的钨丝插入到薄壁石英管的底部。W-tip-Quartz-REF 钨氧化层具有多孔结构,可为离子导通提供更多的通道而具有良好的稳定性。不同温度下 W-tip-Quartz-REF 和 Pyrex-REF 的电位差结果表明,在所研究的温度范围内,两者的差别小于 10 mV;同时,在 700℃ 下使用 12 h 后,两者的电位差小于 1.4 mV,均表明 W-tip-Quartz-REF 的电位在较宽的温度范围内具有良好的稳定性。

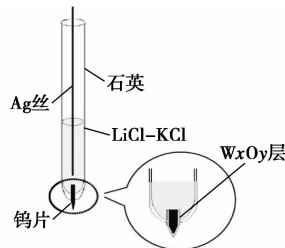


图 3 W-tip-Quartz-REF 参比电极结构

一端开口的 Ag/AgCl 参比电极存在氯化盐挥

发的问题,为解决这一问题,Gao等^[23]制备了封闭的、适用于CaCl₂熔盐体系Ag/AgCl参比电极。参比电极的示意图如4所示,制作过程为,将外径为6.0 mm,厚度为1.5 mm,长为350 mm的石英管,在氢氧火焰下将一端封口;在火焰下将空气鼓入封口处,并通过鼓泡控制封口的大小、形状及厚度;石英管冷却后,将在400℃下烘干2 d的AgCl、NaCl和KCl(摩尔比为45% NaCl、45% KCl及10% AgCl)加入管中;随后将直径为0.2 mm打磨光滑,一端接有一银线圈(60 mm长,直径为2.0 mm)的钨丝插入石英管距底部10 mm处;加热使熔盐融化,冷却后开口处用泵抽至真空度不变为止;最后用氢-氧火焰将开口处密封,即得到了完全密封的参比电极。

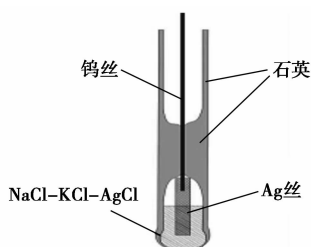


图4 石英密封Ag/AgCl参比电极结构

Gao等^[23]测定了该密封Ag/AgCl参比电极的电阻、电位、重复使用性和稳定性等性能。电阻测试表明,当温度由600℃升至950℃时,参比电极的电阻由 $10^5 \Omega$ 降至 $10^3 \Omega$ 。纯CaCl₂熔盐中,封闭的参比电极只需15 min即可达到稳定,并在随后的25 h内保持稳定,表明密闭的参比电极响应时间短,而且具有一定的稳定性。除了响应的灵敏性和稳定性外,使用的重复使用性和制备的重现性也是参比电极十分重要的性质。参比电极可从熔盐中取出,冷却后用水清洗,置于空气中干燥和存储,可重复使用10次以上。

2.3 刚玉隔膜Ag/AgCl参比电极

石英隔膜制备的参比电极虽然有一定的稳定性,但由于氧气和熔盐的腐蚀作用,会在气-固-液三相交界处形成硅酸钠或硅酸钙,从而严重影响参比电极的性能^[23],因此不能长期用于电化学研究。

刚玉材质在高温条件下具有较好的耐高温和耐腐蚀性能,亦可用作Ag/AgCl参比电极的隔膜。马樟源等^[9]研究了高铝刚玉(质量分数>85%)隔膜的Ag/AgCl(摩尔分数5%)参比电极,结果表明,在700~900℃,参比电极的电位在15 h内仅变化1.0 mV,并且电流密度为50 mA/cm²,极化电位为±25 mV时,15 min后极化电位减至0.2~0.4 mV,

表现出优异的稳定性和可逆性。Wang等^[11]以质量分数99.7%的Al₂O₃为材料,制备了中间厚0.1 mm,一端封口的Ag/AgCl(摩尔分数1%)参比电极(见图5)。研究表明,该参比电极可稳定使用24 h,并采用电镜和电位分析等技术研究了隔膜中离子导通机理,熔盐中Na⁺和Ca²⁺通过颗粒边界通过隔膜而实现离子的导通,同时存在的半闭孔亦可辅助这些离子通过。

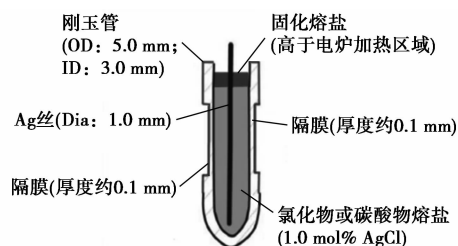


图5 刚玉为隔膜的Ag/AgCl参比电极结构

2.4 莫来石隔膜Ag/AgCl参比电极

莫来石的常见组成为 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ^[24]。莫来石因具有抗热震稳定性好、荷重软化温度高、抗渣性好及抗蠕变性高等优良性能^[25],高温条件下的许多性质优于金属氧化物(包括刚玉等)。以莫来石为隔膜的Ag/AgCl参比电极也常用于铜系和镧系元素熔盐电化学行为^[26-27]和分离^[28-29]的研究。

美国爱达荷国家实验室(INL)^[30]从20世纪80年代开始进行Ag/AgCl参比电极的研究工作,制备的参比电极具有较长的使用寿命和较好的稳定性,但制作困难,因此他们简化了以莫来石为隔膜的参比电极的结构(图6)。此参比电极在进行电化学实验时,10个月内的电极电位值差保持在±5 mV内,表现出优异的稳定性。

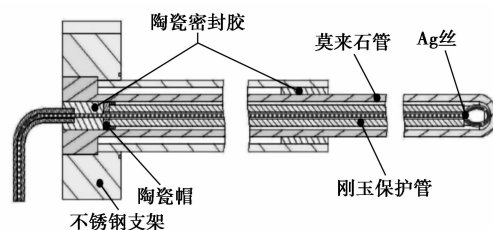


图6 莫来石为隔膜的Ag/AgCl参比电极结构

3 影响参比电极稳定性的因素

根据Nernst方程,Ag/AgCl电极电位 $E_{Ag/AgCl}$ 的表达式如下:

$$E_{Ag/AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0 + (RT/nF) \ln a_{AgCl} \quad (4)$$

当Ag⁺的活度发生改变时,电位即变化,当熔盐体系确定,影响电位的主要因素为AgCl的浓度。当

AgCl 含量未达到饱和时,电极电位只与温度和内部电解质的组成有关。隔膜材质、 H_2O 、 O_2 及 AgCl 含量等会影响电极内部组成的因素,为影响参比电极稳定性的主要原因。

3.1 隔膜材质

高温氯化物熔盐中使用的参比电极的隔膜需具有良好的化学稳定性和一定的机械强度。目前,常用隔膜材质如 Pyrex 玻璃、石英、刚玉和莫来石等各有各的使用范围和限制。

Pyrex 玻璃隔膜在 400 ~ 600℃ 具有良好的离子导通性能,制备的参比电极可迅速达到稳定,并且具有良好的重现性,但其长期稳定性较差,在熔盐电解后处理研究中主要应用于铜系元素和裂片元素的电化学行为研究。

石英材质由于在低温条件 (< 700℃) 时电阻较大^[22],因此石英隔膜材质的 Ag/AgCl 参比电极常用于高于 700℃ 熔盐体系的电化学生物研究中。Park 等^[22]对比了石英和 Pyrex 玻璃材质的 Ag/AgCl 参比电极在 750℃ 电化学生物实验后的外形如图 7 所示,石英材质参比电极基本保持了原有的形状,而 Pyrex 玻璃管因为软化点低而开裂,表明石英材质参比电极在高温条件具有较好的稳定性,而 Pyrex 玻璃不能应用于高温范围 (> 700℃)。

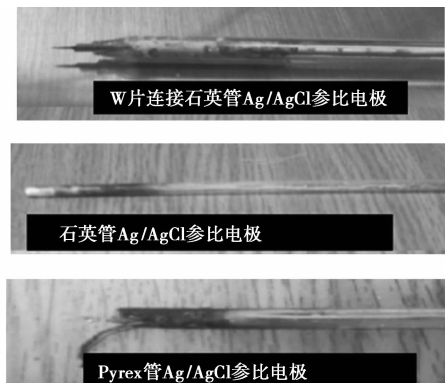


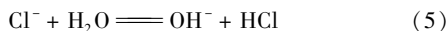
图 7 电化学生物实验后 W-tip-Quartz-REF、Quartz-REF 和 Pyrex-REFd 的形状 (750℃)

Pyrex 玻璃和石英等会与熔盐反应而被腐蚀,同时骤冷骤热条件下易胀裂,最终影响参比电极电位的稳定性。刚玉的抗压强度和熔点及热膨胀性能优良,同时耐腐蚀性能较强,因此可用于制备长期稳定的参比电极。刚玉的电阻率较大,需要将隔膜打磨至十分薄,制作工艺复杂,制作的参比电极牢固性被削弱。莫来石不仅具有刚玉以上的优良性能,同时低温条件 (400 ~ 600℃) 下电阻率较低,制备的参比电极具有良好的稳定性,可应用于长时间的熔盐电

解和腐蚀等研究。

3.2 H_2O 含量

熔盐尤其是氯化锂极易吸水,若未真空干燥脱水处理,则会发生以下反应:

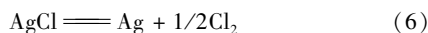


会引起两方面的影响:①熔盐体系发生变化;②产生的 OH^- 会腐蚀玻璃或陶瓷等隔膜而沾污管内熔盐体系,继而影响参比电极电位的稳定性。李国熏等^[31]对比了干燥和未干燥的熔盐对参比电极稳定性的影响,结果表明,未干燥的熔盐制成的参比电极长期使用后,其电位偏离 70 ~ 90 mV,而干燥熔盐组成的参比电极在使用 110 h 后仅偏离约 5 mV。

3.3 AgCl 含量

京都大学的 Shirai 等^[18]在系统地研究 Ag/AgCl 参比电极的实验中发现,随着低浓度的 Ag/AgCl 参比电极使用时间的延长,电位出现漂移,同时 Pyrex 玻璃管的底部出现了黑色的斑点 (Ag_2O) 及 Ag 丝上出现了树突状的 Ag,说明盐中 AgCl 含量减少,可能是 Ag^+ 和熔盐中的 O^{2-} 反应生成 Ag_2O 引起的。因此,Shirai 等认为为维持 Ag/AgCl 参比电极电位的稳定,AgCl 在 LiCl-KCl 熔盐中摩尔分数应为 1% ~ 10%。

此外,当隔膜管未密封时,银丝上易沉积晶体银,当 AgCl 含量较高时,这一现象尤为明显,表明在管内无 Cl_2 或 Cl_2 分压较低时,AgCl 会发生热分解反应^[11]:



因此,参比电极的密封性及使用低浓度的 AgCl 作为电解质对于保持参比电极稳定性十分重要。李国熏等^[31]的研究表明,随着 AgCl 含量的增大,电位的波动愈小,但 AgCl 浓度较高时,由于热解反应及液界电位等影响,因此建议参比电极内部的 AgCl 的摩尔分数可控制在约 4%。

4 结语与展望

综上所述,Ag/AgCl 参比电极广泛应用于高温氯化物熔盐电化学生物研究中,制备具有长期稳定且良好重复性使用的 Ag/AgCl 参比电极面临的主要困难有:①隔膜材料的选择,高温条件 (> 400℃) 下,氯化物熔盐具有强腐蚀性,不能与氯化物熔盐发生反应生成能与 Ag^+ 反应的物质如 O^{2-} 等;②电极内部气氛控制, H_2O 等能在高温条件与氯化物熔盐或 AgCl 反应。此外,氯化物熔盐中 AgCl 含量也直接影响电极的稳定性。

针对以上影响因素,采用具有一定机械强度和离子导通并且耐腐蚀的隔膜如莫来石等材料,或采用刚玉套管保护 Pyrex 玻璃隔膜 Ag/AgCl 参比电极,可建立快速响应和长期稳定的参比电极;对熔盐除水除氧处理,并且采用密封电极的方法可减少 H₂O 对电极稳定性的影响;同时,由于 AgCl 含量较高和较低时均会引起电极内部体系发生改变而影响参比电极稳定性,AgCl 摩尔分数控制在 1% ~ 4%,可制备具有长期稳定性和良好重现性的 Ag/AgCl 参比电极。

参考文献

- [1] 牛焱,张鉴清,吴维.用于高温熔盐的参比电极[J].中国腐蚀与防护学报,1990,10(3):221-227.
- [2] Littlewood R. A reference electrode for electrochemical studies in fused alkali chlorides at high temperatures[J]. Electrochim Acta, 1961,3(4):270-278.
- [3] Yang L, Hudson R. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in KCl LiCl eutectic salt[J]. Trans Met Soc AIME, 1959,215:589-601.
- [4] Jin X, Gao P, Wang D, et al. Electrochemical preparation of silicon and its alloys from solid oxides in molten calcium chloride[J]. Angew Chem Int Ed, 2004,43(6):733-736.
- [5] Nohira T, Yasuda K, Ito Y. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon[J]. Nat Mater, 2003,2(6):397-401.
- [6] Schwandt C, Alexander D T L, Fray D J. The electro-deoxidation of porous titanium dioxide precursors in molten calcium chloride under cathodic potential control[J]. Electrochim Acta, 2009,54(14):3819-3829.
- [7] Schwandt C, Fray D J. The electrochemical reduction of chromium sesquioxide in molten calcium chloride under cathodic potential control[J]. Z Naturforsch A: Phys Sci, 2007,62(10/11):655-670.
- [8] Anand I B, Graeme A S. Reference electrodes for ionic liquids and molten salts[M]. Handbook of Reference Electrodes, Berlin: Springer, 2013:189-224.
- [9] 马樟源,徐之强,李裕发,等.高温熔盐中使用的陶瓷隔膜银—氯化银参比电极[J].中国腐蚀与防护学报,1982,2(3):47-54.
- [10] Fusselman S, Roy J, Grimmer D, et al. Thermodynamic properties for rare earths and americium in pyropartitioning process solvents[J]. J Electrochem Soc, 1999,146(7):2573-2580.
- [11] Wang H, Siambun N J, Yu L, et al. A robust alumina membrane reference electrode for high temperature molten salts[J]. J Electrochem Soc, 2012,159(9):H740-H746.
- [12] Willitt J L, Miller W E, Battles J E. Electrorefining of uranium and plutonium—A literature review[J]. J Nucl Mater, 1992,195(3):229-249.
- [13] Cassayre L, Caravaca C, Jardin R, et al. On the formation of U-Al alloys in the molten LiCl-KCl eutectic[J]. J Nucl Mater, 2008,378(1):79-85.
- [14] Wang C S, Liu Y, He H, et al. Electrochemical separation of uranium and cerium in molten LiCl-KCl[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013,298(1):581-586.
- [15] Serp J, Konings R, Malmbeck R, et al. Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts[J]. J Electroanal Chem, 2004,561:143-148.
- [16] Koyama T, Iizuka M, Shoji Y, et al. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing[J]. J Nucl Sci Technol, 1997,34(4):384-393.
- [17] Yasuda K, Nohira T, Ogata Y H, et al. Electrochemical window of molten LiCl-KCl-CaCl₂ and the Ag⁺/Ag reference electrode[J]. Electrochim Acta, 2005,51(3):561-565.
- [18] Shirai O, Nagai T, Uehara A, et al. Electrochemical properties of the Ag⁺/Ag and other reference electrodes in the LiCl-KCl eutectic melts[J]. J Alloys Compd, 2008,456(1/2):498-502.
- [19] Bockris J O M, Hills G J, Inman D, et al. An all-glass reference electrode for molten salt systems[J]. J Sci Instrum, 1956,33(11):438.
- [20] Sridharan K, Martin S, Mohammadian M, et al. Thermal properties of LiCl-KCl molten salt for nuclear waste separation[J]. Trans Am Nucl Soc, 2012,106:1240-1241.
- [21] 张金伟,刁训刚,王怀义,等. ITO/WO₃/LiTaO₃/NiO_x/ITO 全固态电致变色器件的制备及性能研究[J].稀有金属材料与工程,2008,37(9):1688-1692.
- [22] Park Y, Jung Y, Min S, et al. A quartz tube based Ag/Ag⁺ reference electrode with a tungsten tip junction for an electrochemical study in molten salts[J]. Bull Korean Chem Soc, 2009,30(1):133.
- [23] Gao P, Jin X, Wang D, et al. A quartz sealed Ag/AgCl reference electrode for CaCl₂ based molten salts[J]. J Electroanal Chem, 2005,579(2):321-328.
- [24] Mackenzie K J D. Infrared frequency calculations for ideal mullite (3Al₂O₃·2SiO₂) [J]. J Am Ceram Soc, 1972,55(2):68-71.
- [25] 朱新文,江东亮,谭寿洪.低温固相反应合成莫来石的研究[J].中国粉体技术,2000,6(s1):118-121.
- [26] Shirai O, Uozumi K, Iwai T, et al. Electrode reaction of the Np³⁺/Np couple at liquid Cd and Bi electrodes in LiCl-KCl eutectic melts[J]. J Appl Electrochem, 2004,34(3):323-330.
- [27] Takenaka T, Umehara M, Araki D, et al. Anodic reactions on some materials in LiCl-KCl Melt[J]. ECS Trans, 2013,50(11):127-134.
- [28] Herrmann S D, Li S X, Westphal B R. Separation and recovery of uranium and group actinide products from irradiated fast reactor MOX fuel via electrolytic reduction and electrorefining[J]. Sep Sci Technol, 2012,47(14/15):2044-2059.
- [29] Li S X, Herrmann S D, Simpson M. Experimental investigations into U/TRU recovery using a liquid cadmium cathode and salt containing high rare earth concentrations[C]. Proceedings of Global 2009, Paris France, 2009:1174-1183.
- [30] Davies K, Li S X. Simplified reference electrode for electrorefining of spent nuclear fuel in high temperature molten salt[C]. Proceedings of GLOBAL 2007 Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems, Boise, 2007.
- [31] 李国熏,张树玲,乔芝郁,等.用于 LiCl-KCl-NaCl 熔盐系长时间稳定的银—氯化银参比电极[J].北京钢铁学院学报,1983,(4):97-105. ■