

铀(VI)和三辛基氧化膦配合物 在离子液体中的电化学与光谱性质

王悦, 刘玉鹏, 王祥云, 褚泰伟*

北京大学 化学与分子工程学院, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要: 选择具有代表性的中性含磷萃取剂三辛基氧化膦(TOPO)作为配体, 考察其与高氯酸铀酰在疏水离子液体 $[N_{4111}][NTf_2]$ 中形成配合物的光谱和电化学行为。该配合物在离子液体中的紫外-可见吸收光谱呈现出峰间距为 $(728 \pm 9) \text{ cm}^{-1}$ 的电子振动带系, 其红外光谱中铀酰离子不对称伸缩振动频率(ν_{as})为 926 cm^{-1} 。电化学研究显示, $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 的电极还原过程由两个连续的单电子还原过程组成, 对应的还原峰电位分别为 $E_{pc1} = -1.37 \text{ V}$ 和 $E_{pc2} = -1.75 \text{ V}$ (vs. Ag^+/Ag), 其中前者为准可逆, 后者不可逆。该 $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$ 准可逆过程的半波电位 $E_{1/2} = -1.33 \text{ V}$, 不随扫描速率和温度改变, 说明该过程可逆性较好, 且还原产物稳定。该配合物的扩散活化能为 $E_a = (39.0 \pm 1.1) \text{ kJ/mol}$ 。该体系可能在以离子液体为介质的电化学分离过程中具有潜在的应用前景。

关键词: 铀酰; 离子液体; 三辛基氧化膦; 循环伏安; 光谱

中图分类号: O615.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)05-0263-07

doi: 10.7538/hhx.2013.35.05.0263

Electrochemical and Spectroscopic Characteristics of Uranyl-Trioctylphosphine Oxide(TOPO) Complex in Ionic Liquid

WANG Yue, LIU Yu-peng, WANG Xiang-yun, CHU Tai-wei*

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Radiochemistry and Radiation Chemistry Key Laboratory of Fundamental Science, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: The complexation process of uranyl(VI) with trioctylphosphine oxide (TOPO) in trimethyl-butylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ($N_{4111}NTf_2$) was investigated by cyclic voltammetry and IR and UV-vis spectrometry. The complex shows a vibronic progression with an average interval of $(728 \pm 9) \text{ cm}^{-1}$ in its UV-vis spectrum. While the asymmetric stretching vibration frequency (ν_{as}) of the complex is 926 cm^{-1} in its infrared spectrum. Two successive one-electron transfer steps take place in the electro-reduction process of the $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$, with the corresponding reduction peak potentials of $E_{pc1} = -1.37 \text{ V}$ and $E_{pc2} = -1.75 \text{ V}$ (vs. Ag^+/Ag). The first electron transfer step is quasi-

收稿日期: 2013-03-22; 修订日期: 2013-07-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91026011)

作者简介: 王悦(1989—), 女, 北京人, 硕士研究生, 核燃料循环化学专业

* 通信联系人: 褚泰伟(1971—), 男, 山西交城人, 博士, 副教授, E-mail: twchu@pku.edu.cn

reversible while the latter one is irreversible. The half wave potential of the quasi-reversible process of $U(VI) \rightarrow U(IV)$ is -1.33 V, which is stable with respect to changes in scan speed and temperature. That implies the stability of the process and the reduction product. The activation energy of the $U(VI) \rightarrow U(IV)$ reaction is calculated as (39.0 ± 1.1) kJ/mol. The system may possess potential application prospect in the electroseparation process with ionic liquid.

Key words: uranyl(VI); ionic liquid; trioctylphosphate; cyclic voltammetry; spectrum

离子液体是一种仅由正离子和负离子组成的物质^[1],其具有蒸汽压低、不易燃、热稳定性高、溶解性好、导电性相对较好、固液相变温度较低等特性,可以作为挥发性有机溶剂的代用品,是一种环境友好的绿色溶剂,可以循环复用^[2-4]。而其电化学窗口相比一般有机溶剂要宽,所以适宜作为电化学过程的介质^[5]。除挥发性低外,离子液体还具有良好的辐射稳定性^[6],因而其在核燃料化学研究、特别是乏燃料后处理领域中的应用已成为当前研究热点^[7-9]。

$[UO_2Cl_4]^{2-}$ 在离子液体体系中的电化学行为研究较充分,其在离子液体中存在一个准可逆的电化学还原过程,但不同研究组得到的电子转移数不完全相同^[7-8]。 $[UO_2Br_4]^{2-}$ 也有类似的准可逆还原过程^[7-8]。但早期采用的氯铝酸盐和溴铝酸盐体系^[7-8]对水敏感,需在无水条件下操作;而氯化物或溴化物一般为固体,操作温度高于室温且粘度较大。为解决上述问题,Ogura 等^[10]采用 1-乙基-3-甲基咪唑(EMI⁺)的氯化物与四氟硼酸盐(BF₄⁻)的 1:1 混合物作为介质,采用在线光谱电化学方法确认了存在动力学稳定的还原产物 $[U^V O_2 Cl_4]^{3-}$ 。Sorwein 等^[11]则系统研究了 $[UO_2Cl_4]^{2-}$ 和 $[UO_2Br_4]^{2-}$ 在双三氟甲烷磺酰亚胺负离子(NTf₂⁻)的疏水离子液体中的电化学行为。张秋月等^[12]研究了硝酸铀酰在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(BmimCl)中的电化学过程。除上述两种含卤配离子外,其他的铀酰配合物在离子液体中的电化学报道很少。

采用疏水性离子液体代替传统水法后处理流程(如 Purex 等)中的挥发性有机溶剂,是其在核燃料化学领域的另一个重要的应用方向^[7-9,13]。值得关注的是,Giridhar 等^[14]在研究 TBP-离子液体从硝酸介质中萃取铀的行为的同时,还考察了硝酸铀酰在 TBP-离子液体体系中的电化学。虽然该体系的电化学行为并不理想,如还原电位更负、还原过程不可逆等,但该研究提供了一种将

液-液萃取与电化学分离结合起来的新思路。故而,研究萃取剂与铀酰在离子液体中的相互作用,包括其配合物的电化学行为,从而设计基于离子液体的新型绿色分离过程,已成为具有重要意义的基础研究课题之一。

三辛基氧化膦(TOPO)是常用的中性萃取剂之一,其对于铀酰离子的萃取能力强于 TBP,同时也是 TRPO(混合三烷基氧膦)流程采用萃取剂的成分^[15]。本工作选择其作为配体,考察铀酰-TOPO配合物在疏水离子液体 $[N_{4111}][NTf_2]$ (*N*-丁基-*N,N,N*-三甲基铵-双三氟甲烷磺酰亚胺)中的光谱与电化学行为。

1 实验部分

1.1 实验试剂

TOPO,分析纯,英国 Lancaster Synthesis 公司;溴代正丁烷,化学纯,北京益力精细化学品有限公司;三甲胺醇溶液,化学纯,国药集团化学试剂有限公司;LiNTf₂,纯度大于 99%,中国科学院兰州化学物理研究所;正溴丁烷与三甲胺反应合成 $N_{4111}Br$,再与 LiNTf₂ 反应生成 $N_{4111}NTf_2$,用水洗去残留的 Br⁻,用旋干仪初步除去水分,再将离子液体置于真空干燥箱(70 °C,12 h)中进一步除去水分。

$UO_2(ClO_4)_2$ 合成:将 UO_3 溶于高氯酸中,再缓慢将水和高氯酸蒸干除去,得到高氯酸铀酰。将其溶于乙腈溶液中保存。每次使用时将乙腈蒸干,溶于离子液体中,再测定铀的浓度^[16]。电化学与光谱测定前将不同比例的 TOPO 和 $UO_2(ClO_4)_2$ 溶于 $N_{4111}NTf_2$ 离子液体中,置于手套箱中 12 h,使 O₂ 质量分数小于 0.5×10^{-6} 且 H₂O 质量分数小于 0.1×10^{-6} 。

注意:加热高氯酸或其有机盐类化合物可能会引起爆炸!

1.2 实验仪器与方法

电化学分析仪 CHI600,上海辰华仪器公司。

MIKROUNA Super (1220/750) 手套箱, 米开罗那(中国)有限公司; SHIMADZU UV-2450 紫外-可见光谱仪, SHIMADZU IR Affinity-1 红外光谱仪, 日本岛津公司。

采用循环伏安法三电极体系进行电化学研究: 工作电极为 GC 玻璃碳电极 ($d=3\text{ mm}$), 参比电极为 Ag 丝浸入 $0.02\text{ mol/L Ag}(\text{CF}_3\text{-SO}_3)$ 的 BmimNTf₂ 溶液中^[17], 对电极为铂丝。S 型盐桥充满离子液体, 连接参比电极和工作池, 以组成 Ag^+/Ag 电极。每次测量前将玻璃碳电极用 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末抛光至镜面, 然后依次用去离子水和丙酮洗涤。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱与红外光谱

目前尚未有关于 TOPO 对铀酰离子的饱和配位数的明确报道, 但已知同属中性磷氧配体 TBP^[18] 和三苯基氧化膦^[19-20] 均与铀酰离子形成 $4:1$ 配合物, 基于这三种配体的结构相似性, 可推测其饱和和配位数应为 4。为确保铀酰离子能被 TOPO 饱和配位, 加入了 5 倍铀酰浓度的 TOPO。铀酰离子 (UO_2^{2+}) 配合物在紫外-可见 (UV-vis) 光谱的 $350\sim 500\text{ nm}$ 波段有特征吸收, 因此常用紫外-可见吸收光谱来进行研究。高氯酸铀酰在 $[\text{NTf}_2]^-$ 的疏水离子液体中以水合铀酰离子 ($[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, NTf_2^- 可能部分取代水分子参与配位) 和解离的高氯酸根离子的形式存在^[21], 其光谱中的电子振动带系较弱。而形成 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物后, 其价层电子结构及配位场对称性发生改变, 因而光谱呈现出不同的

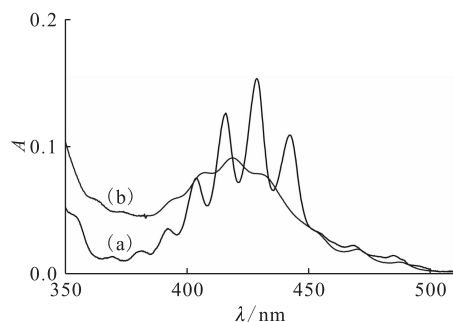
特征(图 1)。其中 $380\sim 450\text{ nm}$ 区域可观察到一组较强的电子振动带系, 数值列于表 1。此区域对应于铀酰的 $\Sigma_g^+ \rightarrow \Phi_g$ 和 $\Sigma_g^+ \rightarrow \Delta_g$ 跃迁^[16], 峰间距为 $(728\pm 9)\text{ cm}^{-1}$, 对应于激发态的铀酰对称性伸缩振动频率。

表 1 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 离子液体中 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物的吸收光谱数据

Table 1 UV-vis data of the $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ complex in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$

峰位置 (Peak position)/nm	光子能量 (Photon energy)/ cm^{-1}	峰间距 (Peak interval)/ cm^{-1}
442.6	22 594	-
429.0	23 310	716
416.0	24 038	728
404.0	24 752	714
392.4	25 484	732
381.4	26 219	735

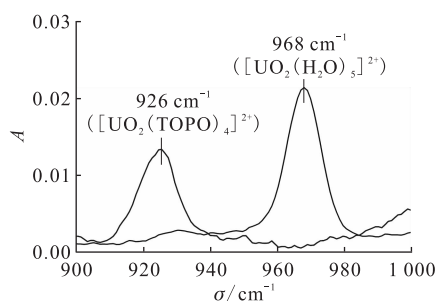
铀酰离子的不对称伸缩振动具有较强的红外活性, 并且此振动模式的频率 (ν_{as}) 受配体影响, 因而可通过红外光谱来考察铀酰离子配位环境的变化。衰减全反射 (ATR) 技术的采用, 可以方便地测定溶液样品的红外光谱。图 2 是 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物及高氯酸铀酰在 $900\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 ATR-FTIR 光谱(以纯 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 离子液体作为参比)。其中高氯酸铀酰的 ν_{as} 为 968 cm^{-1} , 与文献^[21]一致, 对应于水合铀酰离子及 ClO_4^- 或 NTf_2^- 部分参与配位的情况。当形成 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 后, 铀酰赤道面配位作用的增强使得轴向 $\text{O}=\text{U}=\text{O}$



$c(\text{UO}_2^{2+})=0.01\text{ mol/L}$, $c(\text{TOPO})=0.1\text{ mol/L}$

图 1 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 离子液体中 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物 (a) 与 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (b) 的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 1 UV-vis absorption spectra of $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ (a) and $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (b) in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$



$c(\text{UO}_2^{2+})=0.02\text{ mol/L}$

图 2 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 离子液体中 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物与 $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ 的 ATR-FTIR 光谱

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ and $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$

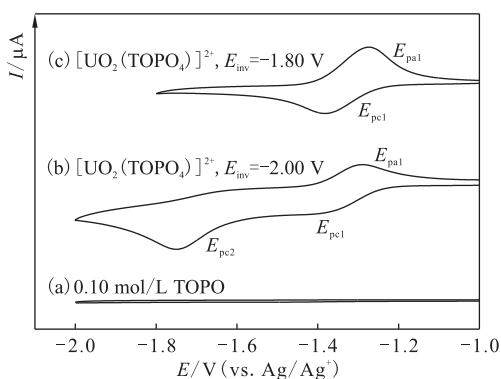
的成键作用被削弱,因而 ν_{as} 红移至 926 cm^{-1} ,与 $\text{UO}_2(\text{TOPO})_2(\text{NO}_3)_2$ 配合物 (928 cm^{-1})^[22] 接近。该 ν_{as} 频率小于离子液体中 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (950 cm^{-1}) 和 $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$ (945 cm^{-1})^[21] 的数值,但是大于 $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ 和 $\text{Rb}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ (920 cm^{-1} , 晶体)^[23],说明 TOPO 与铀酰的相互作用强于 NO_3^- 但可能略弱于 Cl^- 。

2.2 电化学

2.2.1 循环伏安曲线 图 3 是 318 K 下配合物 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 在 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 中的循环伏安曲线。与光谱实验相同,样品中加入过量的 TOPO 以保证配位饱和。从 -1.00 V 起始电位向负方向扫描,未加入铀酰的 TOPO/ $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 溶液在扫描区间内未见氧化还原峰(图 3 中曲线(a)),说明配体本身不干扰铀酰配合物的电化学分析。对于 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物,回扫电位为 -2.00 V 时,可观察到 $E_{pc1} = -1.37\text{ V}$ 和 $E_{pc2} = -1.75\text{ V}$ 两个连续的还原峰,但回扫时只能观察到 $E_{pa1} = 1.28\text{ V}$ (对应于 E_{pc1})。当回扫电位较正($E_{inv} = -1.80\text{ V}$)时,则只观察到一对峰高度相当的峰 E_{pc1} 和 E_{pa1} 。对于离子液体中铀酰化合物的电化学还原过程,除早期采用的酸性氯铝酸盐和溴铝酸盐体系外,氧化态为 +6 的铀酰化合物在离子液体中的最终还原产物为氧化态为 +4 的物种(多数为沉积物)^[8]。对图 3 中的结果,可作分析如下:(1) E_{pc1} 和 E_{pc2} 两个还原峰应分别对应两步连续的单电子还原 $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$ 和 $\text{U(V)} \rightarrow$

U(IV) ; (2) 应与 E_{pc2} 成对的氧化峰并不明显,说明 $\text{U(V)} \rightarrow \text{U(IV)}$ 过程不可逆,与之相对的是 $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$ 过程为可逆或准可逆; (3) E_{pa1} 未因较负的回扫电位而消失,以及对应的峰电流 I_{pc1} 和 I_{pa1} 大小相当,说明 U(V) 在实验条件下具有良好的稳定性。其中连续的两个单电子还原步骤及 U(V) 的稳定性是主要特点;与之相比,目前研究较充分的 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 的准可逆还原过程,一般认为是由一步单电子还原及随后的不可逆化学反应构成,且还原产物 $[\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 只有一定的动力学稳定性^[10-11]。

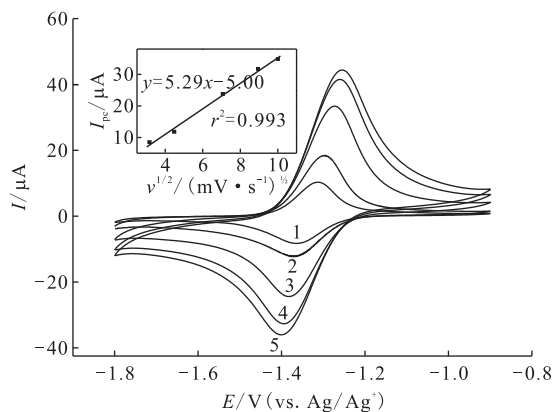
2.2.2 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物的电化学动力学行为 为进一步了解 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物的 $\text{U(VI)}/\text{U(V)}$ 电对的电化学行为,对此过程的电化学动力学进行了进一步考察。图 4 是 318 K 时此电对的循环伏安曲线与扫描速率的关系,对应的数据列于表 2。在扫速为 $0.01 \sim 0.10\text{ V/s}$ 范围内,随着扫速的增加,还原峰电流 I_{pc} 逐渐增加,还原电位与氧化电位的差值 ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) 也在逐渐增加,半波电位 $E_{1/2}$ ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$) 保持 $(1.331 \pm 0.005)\text{ V}$ 基本不变,峰电流强度与扫描速率的平方根呈线性关系(图 4 内插图),其循环伏安行为符合准可逆氧化还原过程的特征^[24]。该电对的 ΔE_p 的值为 $58 \sim 146\text{ mV}$,略大于二茂铁在相同条件下的



(a) — 0.1 mol/L TOPO; (b), (c) — 0.01 mol/L UO_2^{2+} + 0.1 mol/L TOPO, 回扫电位(E_{inv})不同(Different reversal potentials) 扫描速率(Scan rates) 0.05 V/s, 起始扫描方向为负 (Initial scan direction is negative)

图 3 318 K 下 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 离子液体中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammetry in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ at 318 K



扫描速率(Scan rates), V/s: 1—0.01, 2—0.02, 3—0.05, 4—0.08, 5—0.1

内插图: I_{pc} 对 $v^{1/2}$ 的线性关系

(Insert picture: linear relationship for I_{pc} and $v^{1/2}$)

图 4 318 K 时 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物的 $\text{U(VI)}/\text{U(V)}$ 电对的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry of $\text{U(VI)}/\text{U(V)}$ of the $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ at 318 K

表 2 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物的 U(VI)/U(V) 电对在不同扫描速度下的电化学数据(318 K)
Table 2 Cyclic voltammetry data of U(VI)/U(V) of $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ at various scan rates(318 K)

$v/(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	E_{pc}/V	$I_{\text{pc}}/\mu\text{A}$	E_{pa}/V	$I_{\text{pa}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	$E_{1/2}/\text{V}$	$\Delta E_p/\text{mV}$
0.01	-1.368	-8.54	-1.310	10.19	-1.26	-1.339	58
0.02	-1.371	-11.81	-1.298	17.98	-1.52	-1.334	73
0.05	-1.382	-23.79	-1.273	31.90	-1.34	-1.327	109
0.08	-1.395	-31.72	-1.262	39.43	-1.24	-1.328	133
0.10	-1.401	-34.88	-1.255	42.17	-1.21	-1.328	146

ΔE_p (60 ~ 110 mV, 详细数据略)。因二茂铁的 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 过程是公认的可逆单电子氧化还原过程(ΔE_p 理论值在室温时为 56 mV)^[24], 所以可认为 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 的 U(VI)/U(V) 过程为准可逆的单电子氧化还原过程。而 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 基本不随扫速变化, 并且接近 1, 说明电还原产物 U(V) 在实验条件下具有很好的稳定性。而在 $[\text{BMIIm}][\text{NTf}_2]$ 中 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 的 U(VI)/U(V) 过程的 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 受扫速影响很大, 因为其还原产物 $[\text{U}^{\text{V}}\text{O}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 稳定性较差^[11]。表 3 是 313 ~ 333 K 范围内 U(VI)/U(V) 电对的循环伏安数据, 扫速为 0.05 V/s。 I_{pc} 和 I_{pa} 随温度升高缓慢增大, 但 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 变化不大, 始终接近 1; $E_{1/2}$ 也基本不受温度影响。通过考察温度的影响, 可以得到电极过程的扩散活化能 E_a 。氧化态物种在电极上的扩散系数 D 受温度影响, 符合公式 $\ln D = \ln D_0 - E_a/RT$ 。准可逆情

况下, 电对的循环伏安行为符合公式 $I_{\text{pc}} = 0.446 \times 10^{-3} \times (nF)^{3/2} A (RT)^{-1/2} D^{1/2} cv^{1/2}$ ^[24]。其中 I_{pc} 为还原峰电流(量纲为 A, 下同); n 为电子转移数; A 为工作电极面积(cm^2); v 为扫描速度(V/s); c 为氧化态物种的浓度(mol/L)。实验条件下, n 、 A 和 c 均为已知量且不变, 可由 I_{pc} 和 v 计算得到 D (表 3)。本工作测定的扩散系数大于文献中 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体(BmimCl)中的结果($6.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 353 K^[25]; $9.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 353 K^[12]), 认为主要是溶剂体系粘度不同造成的影响^[25]。拟合 $-\ln D$ 与 $1/T$ 直线(图 5), 由斜率计算活化能为 $E_a = (39.0 \pm 1.1) \text{ kJ/mol}$ 。此活化能小于 Giridhar 等^[26]报道的 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在 BmimCl 中的结果(54 kJ/mol), 说明 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 在离子液体中更易于扩散。

表 3 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物的 U(VI)/U(V) 电对在不同环境温度下的电化学数据(扫描速度 0.05 V/s)
Table 3 Cyclic voltammetry data of U(VI)/U(V) of $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ at various temperature($v=0.05 \text{ V/s}$)

T/K	E_{pc}/V	$I_{\text{pc}}/\mu\text{A}$	E_{pa}/V	$I_{\text{pa}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$	$E_{1/2}/\text{V}$	$10^{-8} D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
313	-1.410	-31.05	-1.276	29.60	-0.95	-1.343	26.67
318	-1.398	-34.95	-1.275	29.91	-0.86	-1.336	33.79
323	-1.385	-38.68	-1.275	31.83	-0.82	-1.330	41.38
328	-1.394	-44.22	-1.258	36.65	-0.83	-1.326	54.08
333	-1.450	-48.45	-1.221	46.75	-0.96	-1.335	64.93

3 结 论

本工作选择具有代表性的中性含磷萃取剂三辛基氧化膦(TOPO)作为配体, 考察其与高氯酸铀酰在疏水离子液体 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 中形成配合物的光谱和电化学行为。基于 TOPO 与 TBP(磷

酸三丁酯)和 TPhPO(三苯基氧化膦)配体结构的相似性, 推测其与铀酰形成的配合物组成为 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 。该配合物在离子液体中的紫外-可见吸收光谱呈现出的峰间距为 $(728 \pm 9) \text{ cm}^{-1}$ 的电子-振动带系。由于配位作用的影响, 其红外光谱中铀酰离子不对称伸缩振动频率

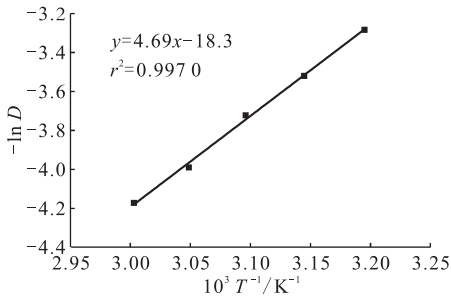


图 5 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 配合物在 $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$ 中的 $\ln D$ 与 $1/T$ 的线性关系
Fig. 5 Linear relationship between $\ln D$ and $1/T$ for $\text{U}(\text{VI})/\text{U}(\text{V})$ of $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ in $[\text{N}_{4111}][\text{NTf}_2]$

(ν_{as})由水合离子的 968 cm^{-1} 红移至 926 cm^{-1} 。

电化学研究显示, $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 的电极还原过程由两个连续的单电子还原过程组成, 即 $\text{U}(\text{VI}) \rightarrow \text{U}(\text{V})$ 和 $\text{U}(\text{V}) \rightarrow \text{U}(\text{IV})$, 对应的还原峰电位分别为 $E_{\text{pc1}} = -1.37\text{ V}$ 和 $E_{\text{pc2}} = -1.75\text{ V}$ (vs. Ag^+/Ag), 其中前者为准可逆, 后者不可逆。该 $\text{U}(\text{VI}) \rightarrow \text{U}(\text{V})$ 准可逆过程的半波电位 $E_{1/2} = -1.33\text{ V}$, 不随扫描速率和温度改变, 且氧化峰电流与还原峰电流的比值 $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ 接近 1, 说明该过程可逆性较好, 且还原产物稳定。通过考察 $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 的扩散系数随温度的改变, 计算得到扩散活化能为 $E_a = (39.0 \pm 1.1)\text{ kJ/mol}$ 。与目前研究较多的 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 相比, $[\text{UO}_2(\text{TOPO})_4]^{2+}$ 的 $\text{U}(\text{VI}) \rightarrow \text{U}(\text{V})$ 过程可逆性更好, 还原产物稳定, 且更易于扩散, 显示其可能在以离子液体为介质的乏燃料金属的电化学分离过程中具备乐观的应用前景。

参考文献:

- [1] Frank E. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors[J]. *Chemphyschem*, 2002, 3: 144-154.
- [2] Wasserscheid P, Keim W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3 772-3 789.
- [3] Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99: 2 071-2 084.
- [4] Wu X, Emanuel I C, Austen A C. Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities[J]. *J Phys Chem, B*, 2003, 107: 6 170-6 178.
- [5] Abbott A P, McKenzie K J. Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 4 265-4 279.
- [6] Allen D, Baston G, Bradley A E, et al. An Investigation of the Radiochemical Stability of Ionic Liquids[J]. *Green Chem*, 2002, 4: 152-158.
- [7] Binnemans K. Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids[J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 2 592-2 614.
- [8] Tako K, Bell T J, Ikeda Y. Actinide Chemistry in Ionic Liquids[J]. *Inorg Chem*, asap DOI: 10.1021/ic300807v.
- [9] 沈兴海, 徐超, 刘新起, 等. 离子液体在金属离子萃取分离中的应用[J]. *核化学与放射化学*, 2006, 28 (3): 129-138.
- [10] Ogura T, Takao K, Sasaki K, et al. Spectroelectrochemical Identification of a Pentavalent Uranyl Tetrachloro Complex in Room-Temperature Ionic Liquid[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50: 10 525-10 527.
- [11] Sornein M O, Cannes C, le Naour C, et al. Electrochemical Behaviour of Tetrachloro and Tetrabromo Uranyl Complexes in Room Temperature Ionic Liquids[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 661(1): 49-56.
- [12] 张秋月, 黄小红, 唐洪彬, 等. 铀(VI)在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑中的电化学性质[J]. *核化学与放射化学*, 2011, 33(2): 101-105.
- [13] Billard I, Quadi A, Gaillard C. Liquid-Liquid Extraction of Actinides, Lanthanides, and Fission Products by Use of Ionic Liquids: From Discovery to Understanding[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2011, 400: 1 555-1 566.
- [14] Giridhar P, Venkatesan K A, Subramaniam S, et al. Extraction of Uranium(VI) by 1.1 M Tri-n-Butylphosphate Ionic Liquid and the Feasibility of Recovery by Direct Electrodeposition From Organic Phase[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 448: 104-108.
- [15] 陈靖, 王建晨. 从高放废液中去除锕系元素的 TRPO 流程发展三十年[J]. *化学进展*, 2001, 23(7): 1 366-1 371.
- [16] Nockemann P, Servaes K, van Deun R, et al. Speciation of Uranyl Complexes in Ionic Liquids by Optical Spectroscopy [J]. *Inorg Chem*, 2007, 46: 11 335-11 344.
- [17] Nikitenko S I, Cannes C, le Naour C, et al. Spectroscopic and Electrochemical Studies of $\text{U}(\text{IV})$ -Hexachloro Complexes in Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids $[\text{BuMeIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[\text{MeBu}_3\text{N}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 9 497-9 505.

- [18] Naito K, Suzuki T. The Mechanism of the Extraction of Several Uranyl Salts by Tri-*n*-Butyl Phosphate[J]. *J Phys Chem*, 1962, 66: 989-995.
- [19] Berthet J C, Nierlich M, Ephritikhine M. Isolation of a Uranyl $[UO_2]^{+}$ Species: Crystallographic Comparison of the Dioxouranium (V) and (VI) Compounds $[UO_2(OPPh_3)_4](OTf)_n$ ($n=1, 2$)[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 1952-1954.
- [20] Takao K, Takahashi T, Ikeda Y. Complex Formation of Uranyl Ion With Triphenylphosphine Oxide and Its Ligand Exchange Reaction in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Nonafluorobutanesulfonate Ionic Liquid[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48: 1 744-1 752.
- [21] Pasilis S P, Blumenfeld A. Effect of Nitrate, Perchlorate, and Water on Uranyl(VI) Speciation in a Room-Temperature Ionic Liquid: a Spectroscopic Investigation[J]. *Inorg Chem*, 2011, 50: 8 302-8 307.
- [22] Dik T A. Spectral Properties of Uranyl Nitrate Complexes With Tertiary Aliphatic Phosphine Oxides[J]. *J Appl Spectrosc*, 2001, 68: 55-60.
- [23] Kobets L V, Umreiko D S. Analysis of the Vibrational Frequencies of the UO_2^{2+} Ion in Complexes Containing Acido-Ligands[J]. *J Appl Spectrosc*, 1985, 43: 879-882.
- [24] Izutsu K. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*[M]. Germany: Wiley-VCH, 2002.
- [25] Ikeda Y, Hiroe K, Asamura N, et al. Electrochemical Studies on Uranyl(VI) Chloride Complexes in Ionic Liquid, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2009, 46(2): 158-162.
- [26] Giridhar P, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Electrochemical Behavior of Uranium (VI) in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride and Thermal Characterization of Uranium Oxide Deposit[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3 006-3 012.