

镧系及锕系元素在离子液体中的电化学行为

杨飞龙¹, 陈长安^{1,*}, 王小英¹, 张桂凯²

1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907; 2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:乏燃料回收是核燃料循环的核心, 对核安全和核能可持续发展具有重要的意义, 其分为使用水溶液的湿法和不使用水溶液的干法处理。熔盐电解技术是乏燃料干法回收的重要方法之一, 但其工艺温度往往在数百摄氏度, 对设备和能耗要求都很高。离子液体具有电化学窗口宽、低熔点、低蒸汽压、热稳定性好等优点, 有望替代高温熔盐用于乏燃料干法回收。本文概述了镧系元素和锕系元素在离子液体中电化学方面的研究状况, 表明离子液体用于乏燃料干法回收是可行的, 但需要更多的基础性研究。

关键词:离子液体; 电化学; 乏燃料; 干法处理

中图分类号: TL241.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2013)06-0321-07

doi: 10.7538/hhx.2013.35.06.0321

Electrochemical Behavior of Lanthanides and Actinides in Ionic Liquid

YANG Fei-long¹, CHEN Chang-an^{1,*}, WANG Xiao-ying¹, ZHANG Gui-kai²

1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory,

P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China;

2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: The spent fuel reprocessing, as the essential part of nuclear fuel cycle, is of great significance from the point of view of both nuclear safety and sustainable development of nuclear energy. The reprocessing technology can be divided into wet process using aqueous solution and dry process. Molten salt electrolysis technology is one of the important approaches of spent fuel dry reprocessing, but this technique often operates at several hundred degrees with high demands for equipment and energy consumption. Room temperature ionic liquid has many advantages, such as wide electrochemical window, low melting point, insignificant vapor pressure and high thermal stability, which is promising to replace high-temperature molten salt for spent fuel dry reprocessing. This article reviews the electrochemical research status of the actinides and lanthanides in ionic liquids. These results indicate that the ionic liquids can be used for spent fuel dry reprocessing, but more basic research is required.

Key words: ionic liquids; electrochemistry; spent fuel; dry reprocessing

收稿日期: 2013-03-26; 修订日期: 2013-10-09

作者简介: 杨飞龙(1985—), 男, 湖南怀化人, 硕士研究生, 核燃料循环与材料专业

* 通信联系人

核裂变堆乏燃料再生的主要目的是实现乏燃料中的铀(U)、钚(Pu)等锕系元素与其它裂变产物核素相互分离,并将铀、钚回收作为燃料进行再利用,以最大限度地利用铀、钚等元素,减少放射性废物的排放。乏燃料再生在核能发展史上历经数十年,目前分为湿法处理和干法处理。湿法处理是在水溶液体系中通过沉淀、螯合、萃取等化学分离方法实现各种核素的相互分离。传统的湿法处理是通过已建立工业化体系的 Purex 流程来实现,其以磷酸三丁酯(TBP)的有机溶液为萃取剂,将铀和钚从硝酸溶液中分别萃取出来;接着,将铀和钚从有机相反萃到硝酸溶液中通过沉淀、灼烧转变为各自的氧化物,用来制作新的核燃料。这种方法存在工艺流程复杂、设备规模大、产生大量难处理的有机废液等问题^[1-2]。干法处理则不使用水基溶剂,采用液态金属或熔盐作为介质,一般在高温条件下进行分离,具有耐辐照、低临界风险、放射性废物少等优点。其主要技术有熔盐电解、沉淀分离、挥发分离及金属还原萃取等^[3-4]。熔盐电解法是目前干法回收的重要技术之一,这种方法先将乏燃料溶解到金属氯化物的高温熔盐中,利用电沉积的方式,在阴极上分别或者共同沉积出铀和钚。该工艺操作通常要在金属氯化物熔点以上进行,一般在数百摄氏度,对设备的要求及能耗都很高^[2]。

离子液体具有电化学窗口宽、低熔点、低蒸汽压、热稳定性好等优点,用其代替氯化物熔盐作为熔盐电解技术的介质进行干法后处理,是解决其所面临高温问题的重要方向。所以,很多研究者都开展了锕系元素在离子液体中电化学性质的研究,作为开发低温熔盐电解技术的基础。鉴于镧系元素与铀、钚等锕系元素在化学性质上的相似性且没有放射性,很多研究者也通过研究镧系元素在离子液体中的电化学行为来模拟锕系元素。为此,本文主要对锕系元素和镧系元素在离子液体中电化学方面的研究现状分别进行了概述,并对未来的研究作出展望。

1 离子液体

Walden 于 1914 年合成了硝酸乙基胺并研究了其电化学性质,标志着离子液体的诞生^[5]。一般来说离子液体是指熔点低于 100 °C 的导电盐类,通常称之为室温离子液体或室温熔盐。室温离子液体是由体积相对较大的结构不对称的有机

阳离子和体积相对较小的无机或有机阴离子组成。由于阴、阳离子体积差异较大,结构不对称,导致阴、阳离子的静电吸引力较小,所以在较低温度下仍为液态^[6]。离子液体又被称之为绿色溶剂和可设计溶剂,其具有低蒸汽压、较宽的电化学窗口、较高的热稳定和化学稳定性等特点,因此离子液体被广泛地应用于化学合成、化学催化、锂电池、燃料电池、双电层电容、太阳能电池、超级电容、金属电沉积等领域^[6-9]。近些年来,离子液体在乏燃料处理和核废物处理中受到越来越多的重视,这也需要离子液体具有更好的热稳定性、辐照稳定性以及更宽的电化学窗口。

离子液体通常分为两大类^[10]:一类为氯铝酸与氯化丁基吡啶([BP]Cl)、氯化 1-乙基-3-甲基咪唑(emimCl)、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(bmimCl)等组成的混合液,此类离子液体电化学窗口较窄,对水和空气较敏感,是所谓的第一代离子液体;另一类由上述阳离子和 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ 等阴离子组成,这类离子液体对水和空气较稳定,就是所谓的第二代离子液体,其具有更宽的电化学窗口及更强的阴极稳定性。

2 镧系及锕系元素在离子液体中的电化学行为

2.1 镧系元素在离子液体中的电化学行为

由于镧系与锕系属于同一族金属元素,都带有 f 电子且化学性质极为相似,而前者大多不具有放射性,因此,镧系元素往往被研究人员作为锕系元素研究前的模拟材料使用,这样可以大大地减少锕系元素对实验条件的限制。比如 Bhatt 等^[11]先研究了 La(Ⅲ)、Sm(Ⅲ)和 Eu(Ⅲ)在三-甲基-正丁基铵双(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{Me}_3\text{NBuNTf}_2$)中的电化学行为及 La(Ⅲ)在离子液体中所形成配合物的结构,发现这三种离子液体都可以被还原到金属态。他们最终推测这种离子液体可以用于乏燃料中铀、钚等元素的回收并随后进行了锕系元素中钍的相关研究^[12]。中国原子能科学研究院的张秋月等^[13-14]先研究了镧系元素中的 Eu^{3+} 在 bmimCl 中的电化学行为,紧接着用类似的方法研究了 UO_2^{2+} 在 bmimCl 中的电化学行为,观察到了相应的还原峰,并实现了 UO_2 在不锈钢表面的电沉积。这些工作为开发离子液体用于乏燃料干法后处理技术提供了有益参考。

Yamagata 等^[15]研究了 Sm(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)及 Yb(Ⅲ)在 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺(emimNTf₂)及 1-正丁基-1-甲基吡咯双(三氟甲基磺酰)亚胺(BMPNTf₂)中的电化学行为,循环伏安曲线表明 Sm(Ⅲ)、Eu(Ⅲ)及 Yb(Ⅲ)被还原到相应二价态的还原电位分别为 -1.6、-0.3、-1.0 V(vs Ag/Ag(I)),同时电化学动力学结果显示这些三价镧系离子在这两种离子液体中的扩散能力较差。但是,他们并没有观察到这些二价离子被还原到金属态的峰值电位。Rao 等^[16-17]不仅在铜系元素在离子液体中的电化学行为研究方面做了大量工作,还进行了镧系元素在离子液体中电化学行为方面的研究。他们研究了不同温度下三价镧系元素离子 Eu(Ⅲ)、Sm(Ⅲ)及 Ce(Ⅲ)在 bmimCl 中还原到二价离子的电化学行为,并给出了相应反应的还原电位与温度之间的关系,计算了相应吉布斯自由能。由于 bmimCl 电化学窗口的限制,他们并没有观察到二价离子到金属态的还原峰,但其研究思路和方法对后来的研究者提供了很好的参考。他们后来又研究了 Eu(Ⅲ)在 BMPNTf₂ 中的电化学行为,观察到了 Eu(Ⅲ)到 Eu(0)的还原峰并实现了其在不锈钢电极上金属态的电沉积。由于这种离子液体具有很宽的电化学窗口及阴极稳定性,他们认为其可以广泛地应用于核工业中镧系和铜系元素的电还原。

Legeai 等^[18]研究了 La(Ⅲ)在 1-辛基-1-甲基吡咯双(三氟甲基磺酰)亚胺(OMPyNTf₂)中的电化学行为,并首次报道了 La(Ⅲ)在这种稳定性很好的疏水型离子液体中可以在不需要惰性气体保护的条件下被还原到金属态。这当然仅是通过电化学性质研究得出的结论,在电沉积的实验中,为了减少空气对阴极上金属镧的氧化,还是采用在惰性气氛保护中进行。

总之,为了实现镧系元素金属态的电还原,研究人员都选择了电化学窗口较宽的离子液体。另一方面,通过研究镧系元素在离子液体中的电化学行为,很多研究者后来都用类似的方法去研究铜系元素在离子液体中的电化学行为。

2.2 铜系元素在离子液体中的电化学行为

由于第一代离子液体存在其对水和大气敏感、电化学窗口窄等不足,应用往往受到限制。关于用第一代离子液体来研究铜系元素及其他活泼金属元素电沉积的报道较少,相关报道也不是直

接研究其电沉积,而是研究相关金属离子的配合物结构及电化学行为等。

关于铜系元素在第一代离子液体中电化学行为的报道,铀离子在氯铝酸基离子液体中电化学行为的研究一直是研究者关注的热点。Waele 等^[19-20]对铀离子在氯铝酸基离子液体中的电化学行为研究做了较多的报道,通过研究铀离子在酸性三氯化铝-氯化 N-正丁基吡啶(AlCl₃-N-(n-butyl) pyridinium chloride)中的电化学行为,他们发现 U(Ⅳ)在玻碳电极上被还原成 U(Ⅲ)是一个不可逆的过程,相应的还原电位与离子液体酸碱度有关。研究表明 U³⁺ 是自由存在的离子, U⁵⁺ 是以氯化物的形式存在。他们还发现在三氯化铝-氯化 1-丁基吡啶(AlCl₃-BuPyCl)中, U(Ⅳ)不能被还原成 U(Ⅲ),这是因为 BuPy⁺ 的阴极稳定性较差,其比 U(Ⅲ)优先还原^[21]。但是有人研究发现 U(Ⅵ)可以在酸性的三氯化铝-氯化 1-乙基-3-甲基咪唑(AlCl₃-emimCl)中被还原成 U(Ⅲ),因为 emim⁺ 比 BuPy⁺ 更难还原,具有更好的阴极稳定性^[22]。所以阴极稳定性好的离子液体有利于铀离子的电还原,这为后来研究者选择离子液体提供了很好的参考依据。另外,由于 AlCl₃ 的含量会影响氯铝酸基离子液体的酸碱度,所以很多研究者也关心其酸碱度对铀离子电化学行为的影响。Anderson 等^[23-24]通过研究铀酰离子(UO₂²⁺)在中性的 AlCl₃-emimCl 中的电化学行为,发现铀酰离子通过双电子转移还原成 [UCl₆]²⁻,接着 [UCl₆]²⁻ 被还原成 [UCl₆]³⁻。他们后来又研究了铀酰离子在酸性 AlCl₃-emimCl 中的电化学行为和光谱学性质,发现其在离子液体中 AlCl₄⁻ 和 Al₂Cl₇⁻ 的作用下,被还原成 U⁵⁺。对于非氯铝酸基第一代离子液体, Giridhar 等^[25]研究了不同温度下铀酰离子(UO₂²⁺)在 bmimCl 中的电化学行为,发现 U(Ⅵ)离子通过一步双电子转移被还原成 UO₂,并在玻碳电极上沉积。由于这种离子液体电化学窗口的限制,并没有还原出金属铀。他们同时还研究了 U(Ⅵ)离子在这种离子液体中的扩散系数及相应活化能等动力学参数。

对于铜系中的其它元素在离子液体中的电化学行为的研究相对较少,研究的内容和方法与铀离子基本相似,如 Schoebrechts 等^[26]研究了 313 K 时铜在酸性和中性的三氯化铝-氯化 1-正丁基吡啶(AlCl₃-1-n-butylpyridinium chloride)中的

电化学行为,结果表明在玻碳电极上 Np(IV) 被还原成 Np(III) 是准可逆过程。他们还发现在中性的该离子液体中 Np(IV) 和 Np(III) 分别以 NpCl_6^{3-} 和 NpCl_6^{2-} 的形式存在;酸性时,其存在形式分别为: Np^{3+} 和 $\text{NpCl}_x^{(4-x)-}$ ($3 \geq x \geq 1$)。

铜系元素在第一代离子液体中的电化学性质研究表明,其只能由高价态还原到较低价态,并不能还原到金属态,这是由于第一代离子液体的阴极稳定性较差所决定的。对于活泼的镧系元素来说,同样面临着这个问题。所以阴极稳定性较差的第一代离子液体并没有在乏燃料干法回收领域引起重视。

20 世纪 90 年代,水稳性离子液体被发现,这就是所谓的第二代离子液体。这类离子液体具有更强的阴极稳定性和更宽的电化学窗口(最大约为 6 V)^[27],这使得离子液体在乏燃料干法回收领域重新得到了重视。铀离子在离子液体中的电化学行为仍然是铜系元素研究的热点,后来的许多研究者在研究电化学行为的同时,还利用光谱学或其它材料表征手段去研究相关离子在电还原过程中所形成配合物的结构,这更有利于研究铀离子还原的详细过程。如 Nikitenko 等^[28-29]对铜系元素在离子液体中的电化学和光谱学性质等方面做了大量研究报道,并注重于其在离子液体中的配合物结构以及电化学行为的研究。他们先研究了 U(IV) 的六氯化配合物在 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺(bmimNTf_2)和三正丁基-甲基铵双(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{MeBu}_3\text{NNTf}_2$)这类疏水型离子液体中的电化学和光谱学性质。紫外吸收光谱结果显示 UCl_6^{2-} 是 U(IV) 在这两种离子液体中存在的主要结构,循环伏安曲线表明 U(IV) 的氧化还原电位与离子液体的阳离子相关。他们在玻碳电极上观测到了 U(III) 到 U(0) 的还原峰(图 1),但并没有进一步做铀金属的电沉积。紧接着,他们还用单晶 X 射线衍射等手段去详细研究了 $[\text{BuMeIm}]_2[\text{UCl}_6]$ 的结构并深入到原子间距,进一步证明了 UCl_6^{2-} 是 U(IV) 在 $\text{MeBu}_3\text{NNTf}_2$ 中存在的主要结构。他们还用类似的方法研究了 Np(IV) 和 Pu(IV) 在 $\text{MeBu}_3\text{NNTf}_2$ 中的配合物结构及电化学行为^[30]。

文献^[31-35]对铜系元素在离子液体中(特别是第二代离子液体)的电化学行为方面做了大量研究报道,并且在如何将铜系元素溶解到离子液体中具有很多创新性的成果。如他们使用 Cl_2 作

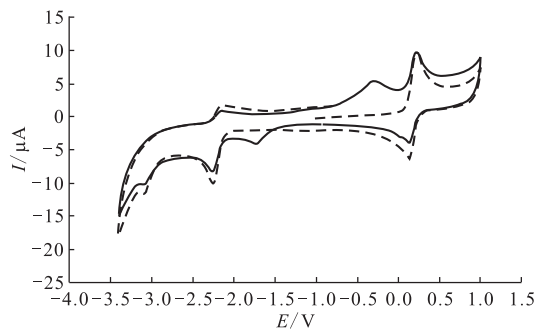


图 1 0.01 mol/L $[\text{MeBu}_3\text{N}]_2[\text{UCl}_6]$ 的第一次扫描(虚线)和第三次扫描(实线)循环伏安曲线^[28]

Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.01 mol/L $[\text{MeBu}_3\text{N}]_2[\text{UCl}_6]$ at the first scan (dashed line) and the third scan (solid line)^[28]

为氧化剂,将乏燃料粉末溶解到离子液体中,通过 UO_2 和 PuO_2 在阴极上的电沉积来回收这些元素,并进一步研究了 UO_2^{2+} 在 bmimCl 、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(bmimBF_4)、1-丁基-3-甲基咪唑九氟丁磺酸盐(bmimNfO)中的电化学行为。他们还将 $\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ 或 $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 bmimCl 中,用紫外-可见吸收光谱确定了 U(VI) 在 bmimCl 中是以 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 的形式存在的,同时还研究了 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在 bmimCl 中玻碳电极上的电化学行为,结果表明 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在 bmimCl 中被还原到 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 是准可逆过程。Ikeda 等^[32]还研究了 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在 bmimCl 和 bmimBF_4 这两种混合离子液体中的电化学行为,并用紫外-可见吸收光谱证明了在 298 K 下, $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 被还原到 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 的电位为 -0.996 V (vs Fc/Fc^+)。随后,他们将 $[\text{EMI}]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ 溶解到 bmimCl 和 bmimBF_4 的混合溶液中,同样用紫外-可见吸收光谱确定了 U(VI) 在这两种混合离子液体中是以 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 的形式存在的,并进一步研究了 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在 bmimCl 和 bmimBF_4 这两种混合离子液体中的电化学行为,测试了 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 在这种混合型离子液体中的扩散系数。循环伏安曲线表明 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ 被还原成 $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{3-}$ 的电位为 $(-0.989 \pm 0.002) \text{ V}$ (vs. Fc/Fc^+),这与他们之前的结论基本一致。值得一提的是 Ikeda 等^[32]在空气中 100 °C 下,将 UF_4 溶解到了 bmimCl 中,紫外-可见吸收光谱分析结果表明, U(IV) 被空气中的 O_2 氧化成了 U(VI) ,并且以氟化物和氯化物的形式存在,循环伏安曲线显示 U(VI) 通过双步单电子转移被

还原成 UO_2 。

Rao 等^[36]还通过将 UO_2 粉末溶解到离子液体后,详细研究了 U(IV) 在 N -甲基- N -丙基双(三氟甲基磺酰)亚胺(MPPiNTf_2)中的电化学行为,观察到了 U(IV) 到 U(0) 的还原过程及相关还原峰和氧化峰(图 2),根据 U(IV) 的还原峰他们在 -2.8 V (Fc/Fc^+)的电位下还原出了金属铀,并用 X 射线衍射(XRD)和能量色散 X 射线光谱仪(EDX)进一步确认了金属铀的存在。这项研究为在较低温条件下、直接在离子液体中将 U(IV) 还原成金属铀提供了很好的思路。但他们并没有研究 U(IV) 在 MPPiNTf_2 中不同温度下的电化学行为,只选择了 373 K 研究其电化学行为和金属铀的电沉积。Joseph 等^[37]报道了在离子液体 MPPiNTf_2 中用锂来协助还原 U_2O_3 的研究,他们用循环伏安法和计时电位法研究了 Li^+ 在离子液体 MPPiNTf_2 中不锈钢电极上的电化学性质。随后还在这种离子液体中将 Li^+ 还原成了金属锂,希望金属锂能将放置在不锈钢篮子中的 U_2O_3 粉末还原,但是 U_2O_3 并没有被金属锂还原成金属铀,只是还原成了 UO_2 。但这也实现了铀元素与体系的分离,进一步证明了离子液体可以用于乏燃料干法回收。

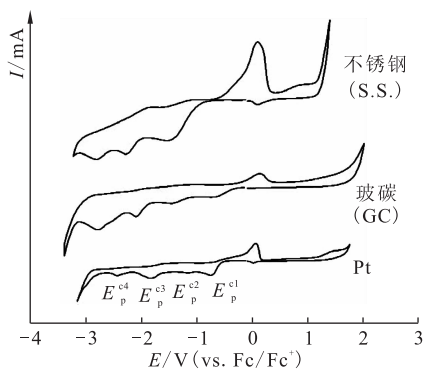


图 2 U(IV) 在 MPPiNTf_2 中铂电极、玻碳电极及不锈钢上的循环伏安曲线^[36]

Fig. 2 Cyclic voltammograms of U(IV) in MPPiNTf_2 at platinum, glassy carbon and stainless steel electrodes^[36]

Bhatt 等^[12]用振动谱和差热分析研究了 $[\text{Th}(\text{NTf}_2)_4(\text{HNTf}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构,并研究了 Th(IV) 在三甲基-正丁基铵双(三氟甲基磺酰)亚胺($\text{Me}_3\text{NBuNTf}_2$)中的电化学行为,循环伏安曲线表明 Th(IV) 可以被还原到金属态

(图 3),但是实际在工作电极表面沉积的是 ThO_2 ,他们认为是离子液体中少量的水与还原出的金属钍发生了反应。

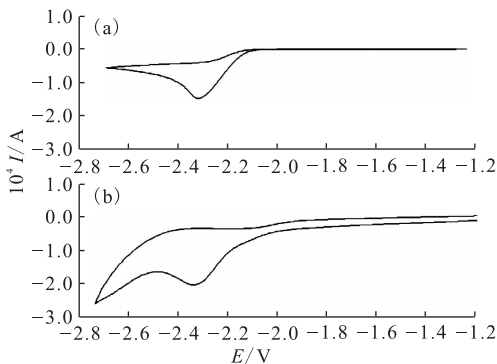


图 3 $\text{Th(IV)}/\text{Th(0)}$ 在 $[\text{Me}_3\text{NBuN}][\text{NTf}_2]$ 中的模拟(a)及实验(b)循环伏安曲线^[12]

Fig. 3 Simulated(a) and experimental(b) cyclic voltammograms of the $\text{Th(IV)}/\text{Th(0)}$ reduction in $[\text{Me}_3\text{NBuN}][\text{NTf}_2]$ ^[12]

由于第二代离子液体较宽的电化学窗口及阴极稳定性,锕系元素在离子液体中电化学行为及电沉积研究重新得到了研究者的关注,并实现了金属态的电沉积。但是由于锕系元素金属态还原性很强,极易氧化,对离子液体纯度和实验条件要求很高,所以很多研究者只实现了较低价态氧化物的电沉积。这需要后来的研究者关注如何测试并降低离子液体杂质(特别是水)的含量,才能较好地实现金属态的电沉积。同时,需要更多锕系元素离子在离子液体中动力学研究,为将来开发低温熔盐电解技术提供参考。

3 结论与展望

近年来,离子液体在乏燃料干法再生领域受到越来越多的重视,特别是锕系元素在疏水型离子液体中电化学行为及电沉积研究引起了许多研究者的兴趣。这些研究表明离子液体用于乏燃料干法回收是可行的,但是由于离子液体发展历史较短,研究报道相对较少,特别是国内的报道甚微,所以需要更多关于锕系和镧系元素在离子液体中性能的基础研究。研究的重点可能包括以下几个方面:

- (1) 水稳性离子液体的物理、化学性质及稳定性,特别是辐照条件下的稳定性;
- (2) 离子液体中杂质含量的检测手段及去除

方法;

(3) 不同温度下, 镧、铈系元素在离子液体中的电化学行为, 分析相关离子在离子液体中的动力学参数。

参考文献:

- [1] 刘学刚. 乏燃料干法后处理技术研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(7): 36-44.
- [2] 韦悦周. 国外核燃料后处理化学分离技术的研究进展及考察[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1 272-1 288.
- [3] Laidler J J, Battles J E, Miller W E, et al. Development of Pyroprocessing Technology[J]. Prog Nucl Energy, 1997, 31(1): 131-140.
- [4] Mcpheeters C C, Pierce R D, Mulcahey T P. Application of the Pyrochemical Process to Recycle of Actinides From LWP Spent Fuel[J]. Prog Nucl Energy, 1997, 31(3): 175-186.
- [5] 张星辰, 刘宝友, 赵地顺, 等. 离子液体: 从理论基础到研究进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 5-34.
- [6] Anderson J L, Ding J, Welton T, et al. Characterizing Ionic Liquids on the Basis of Multiple Solvation Interactions[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(47): 14 247-14 254.
- [7] Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis[J]. Chem Rev, 2002, 102(10): 3 667-3 692.
- [8] Bhatt A I, May I, Volkovich V A, et al. Group 15 Quaternary Alkyl Bistriflimides: Ionic Liquids With Potential Application in Electropositive Metal Deposition and as Supporting Electrolytes[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 2002(24): 4 532-4 534.
- [9] Cocalia V A, Gutowski K E, Rogers R D. The Coordination Chemistry of Actinides in Ionic Liquids: a Review of Experiment and Simulation[J]. Coord Chem Rev, 2006, 250: 755-764.
- [10] 刘艳升, 严骏, 徐春明, 等. 离子液体在电沉积金属和半导体材料中的应用[J]. 化学通报, 2004, 67: 1-6.
- [11] Bhatt A I, May I, Volkovich V A, et al. Structural Characterization of a Lanthanum Bistriflimide Complex, $\text{La}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, and an Investigation of La, Sm and Eu Electrochemistry in a Room-Temperature Ionic Liquid, $[\text{Me}_3\text{NnBu}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ [J]. Inorg Chem, 2005, 44: 4 934-4 940.
- [12] Bhatt A I, Duffy N W, Collison D, et al. Cyclic Voltammetry of $\text{Th}(\text{IV})$ in the Room-Temperature Ionic Liquid $[\text{Me}_3\text{NnBu}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ [J]. Inorg Chem, 2006, 45: 1 677-1 682.
- [13] 张秋月, 黄小红, 唐洪彬, 等. 铈(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.
- [14] 张秋月, 何辉, 黄小红, 等. EuCl_3 在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑中的电化学性质[J]. 电化学, 2010, 16(1): 79-84.
- [15] Yamagata M, Katayama Y, Miura T. Electrochemical Behavior of Samarium, Europium, and Ytterbium in Hydrophobic Room-Temperature Molten Salt Systems[J]. J Electrochem Soc, 2006, 153(1): E5-E9.
- [16] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Electrochemical and Thermodynamic Properties of Europium(III), Samarium(III) and Cerium(III) in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid[J]. J Nucl Mater, 2010, 399(1): 81-86.
- [17] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Electrochemical Behavior of Europium(III) in *N*-Butyl-*N*-Methylpyrrolidinium Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide [J]. Electrochem Acta, 2009, 54: 4 718-4 725.
- [18] Legeai S, Diliberto S, Stein N, et al. Room-Temperature Ionic Liquid for Lanthanum Electrodeposition[J]. Electrochem Commun, 2008, 10: 1 661-1 664.
- [19] de Waele R, Heerman L, D'Olieslager W. Potentiometric and Spectroscopic Study of Uranium(IV)-Uranium(III) in Acidic AlCl_3 -*N*-(*N*-Butyl)Pyridinium Chloridemelts[J]. J Less-Common Met, 1986, 122(c): 319-327.
- [20] de Waele R, Heerman L, D'olieslager W. Electrochemistry of Uranium(IV) in Acidic $\text{AlCl}_3 + \text{N}(\text{n-Butyl})$ Pyridinium Chloride Room-Temperature Molten Salts[J]. J Electroanal Chem, 1982, 142(1): 137-146.
- [21] Heerman L, de Waele R, D'Olieslager W. Electrochemistry and Spectroscopy of Uranium in Basic $\text{AlCl}_3 + \text{N}(\text{n-Butyl})$ Pyridinium Chloride Room Temperature Molten Salts[J]. J Electroanal Chem, 1985, 193(1): 289-294.
- [22] Hitchcock P B, Mohammed T J, Seddon K R, et al. *Wardl*-Methyl-3-Ethylimidazolium Hexachloro-uranate(IV) and 1-Methyl-3-Ethylimidazoli-Um Tetrachlorodioxo-Uranate(VI): Synthesis, Structure, and Electrochemistry in a Room Temperature Ionic Liquid[J]. Inorg Chem Acta, 1986, 113(2): 25-26.
- [23] Anderson C J, Deakin M R, Choppin G R, et al.

- Spectroscopy and Electrochemistry of U(IV)/U(III) in Basic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride[J]. *Inorg Chem*, 1991, 30(21): 4 013-4 016.
- [24] Anderson C J, Choppin G R, Pruett D J, et al. Electrochemistry and Spectroscopy of UO_2^{2+} in Acidic AlCl_3 -EMIC [J]. *Radiochim Acta*, 1999, 84(1): 31-36.
- [25] Giridhar P, Venkatesan K A, Srinivasan T G, et al. Electrochemical Behavior of Uranium(VI) in 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchloride and Thermal Character-Rization of Uranium Oxide Deposit [J]. *Electrochem Acta*, 2007, 52: 3 006-3 012.
- [26] Schoebrechts J P, Gilbert B. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Neptunium in the Aluminum Chloride-1-N-Butylpyridinium Chloride Melt at 40 °C [J]. *Inorg Chem*, 1985, 24(13): 2 105-2 110.
- [27] Zhang Suojiang, Sun Ning, He Xuezhong, et al. Physical Properties of Ionic Liquids; Database and Evaluation[J]. *J Phys Chem Ref Data*, 2006, 35(4): 1 512-1 513.
- [28] Nikitenko S I, Cannes C. Spectroscopic and Electrochemical Studies of U(IV)-Hexachloro Complexes in Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids[BuMeIm][TF_2N] and [MeBu₃N][TF_2N][J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(25): 9 497-9 505.
- [29] Nikitenko S I, Hennig C, Grigoriev M S, et al. Structural and Spectroscopic Studies of the Complex [BuMeIm]₂[UCl_6] in the Solid State and in Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquid[BuMeIm][NTf₂][J]. *Polyhedron*, 2007, 26: 3 136-3 142.
- [30] Nikitenko S I, Moisy P. Formation of Higher Chloride Complexes of Np(IV) and Pu(IV) in Water-Stable Room-Temperature Ionic Liquid [BuMeIm][NTf₂][J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(3): 1 235-1 242.
- [31] Asanuma N, Harada M, Yasuike Y, et al. Electrochemical Properties of Uranyl Ion in Ionic Liquids as Media for Pyrochemical Reprocessing[J]. *J Nucl Sci Tech*, 2007, 44(3): 368-372.
- [32] Ikeda Y, Hiroe K, Asanuma N, et al. Electrochemical Studies on Uranyl(VI) Chloride Complexes in Ionic Liquid, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride[J]. *J Nucl Sci Tech*, 2009, 46(2): 158-162.
- [33] 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.
- [34] Ogura T, Sasaki K, Takao K, et al. Electrochemical Behavior of [UO_2Cl_4]²⁻ in 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids[J]. *Sci China Chem*, 2012, 55(9): 1 699-1 704.
- [35] Ohashi Y, Asanuma N, Harada M, et al. Application of Ionic Liquid as a Medium for Treating Waste Contaminated With UF_4 [J]. *J Nucl Sci Tech*, 2009, 46(8): 771-775.
- [36] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Electrodeposition of Metallic Uranium at Near Ambient Conditions From Room Temperature Ionic Liquid[J]. *J Nucl Mater*, 2011, 408(1): 25-29.
- [37] Joseph B, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Lithium Assisted Electrochemical Reduction of Uranium Oxide in Room Temperature Ionic Liquid[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 287: 167-171.