

U(VI) 在 $N_{1113}NTf_2$ 离子液体中的电化学反应

谭绪凤^{1,2}, 聂长明², 石伟群¹, 袁立永^{1,*}

1. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100049; 2. 南华大学 化学与化工学院, 湖南 衡阳 421001

摘要:研究了 U(VI) 在疏水性离子液体双三氟甲基磺酰亚胺化三甲基丙基季铵盐($N_{1113}NTf_2$) 中的电化学反应还原过程。利用循环伏安法, 确定了 U(VI) 在离子液体中的如下还原过程: 大量 U(VI) 直接在电极表面还原为 U(IV), 电极反应受电荷迁移和物质扩散共同控制。随后, U(IV) 在离子液体中继续被还原生成 U(III)。在低浓度下电极反应 $U(VI) \rightarrow U(III)$ 的过程是准可逆过程, 但随着 U(VI) 浓度增大, 此反应转变为不可逆过程。利用恒电位沉积方法, 实验得到了具有不同形貌的沉积产物, X 射线衍射(XRD) 分析表明此沉积产物为 UO_2 。

关键词: 硝酸铀酰; 离子液体; 循环伏安; 电沉积

中图分类号: O615.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)06-0327-07

doi: 10.7538/hhx.2014.36.06.0327

Electrochemical Behavior of U(VI) in $N_{1113}NTf_2$ Ionic Liquid

TAN Xu-feng^{1,2}, NIE Chang-ming², SHI Wei-qun¹, YUAN Li-yong^{1,*}

1. Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

Abstract: Electrochemical behaviors of U(VI) with different concentrations in propyltrimethylammonium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide($N_{1113}NTf_2$) hydrophobic ionic liquid were investigated by cyclic voltammetry (CV). The electrochemical reduction of U(VI) in $N_{1113}NTf_2$ was identified to be reduced to U(IV) in the first step, which is controlled by not only diffusion but also charge transfer kinetic. Then, U(IV) was further reduced to U(III). The product of potentiostatic electrolysis deposition on the surface of stainless steel electrode was characterized by scanning electron microscopy(SEM) and X-ray diffraction(XRD) method, which show that the deposit is UO_2 .

Key words: uranyl nitrate; ionic liquids; cyclic voltammetry; electrodeposition

离子液体(IL)作为一种绿色溶剂在乏燃料后处理中的应用受到国内外学者的广泛关注^[1-3]。

而铀是乏燃料中的重要元素, 因此, 关于 U(VI) 在不同种类离子液体中的电化学反应研究不断报道

收稿日期: 2014-04-17; 修订日期: 2014-08-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91226201, 11105162, 11275219, 11275090, 91126006); 中国科学院战略先导专项资助项目(XDA030104)

作者简介: 谭绪凤(1987—), 男, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 从事离子液体在乏燃料干法后处理中的应用研究

* 通信联系人: 袁立永(1981—), 男, 内蒙古赤峰人, 硕士生导师, 副研究员, 从事离子液体在乏燃料后处理中的应用研究, E-mail: yuanly@ihep.ac.cn

出来。文献[4]研究了 $U(VI)$ 在丁基甲基咪唑氯盐(C_4MimCl)离子液体通过单步两电子过程直接还原成为 $U(IV)O_2$ 。文献[5]报道了 $U(VI)$ 在酸性 $AlCl_3-EMIC$ 离子液体中发生如下电化学还原过程: $U(VI) \rightarrow U(V) \rightarrow U(IV) \rightarrow U(III)$ 。文献[6-7]研究了 $Cs_2UO_2Cl_4$ 、 UO_2Cl_2 和 $[EMI]_2[UO_2Cl_4]$ 在咪唑氯盐离子液体中的电化学行为,得到了 $U(VI) \rightarrow U(V)$ 之间的可逆氧化还原过程。此外, $U(VI)$ 在双三氟甲基磺酰亚胺(NTf_2^-)疏水性离子液体中的电化学行为也有研究报道。文献[8]研究了 $[UO_2(TOPO)_4]^{2+}$ 在双三氟甲基磺酰亚胺三甲基丁基季铵盐($N_{1114}NTf_2$)离子液体中的电化学氧化还原, $U(VI)$ 经历两步单电子转移生成 $U(IV)$ 。Nikitenko等^[9]研究了 UCl_6^{3-} 在 $C_4MimNTf_2$ 离子液体中的电化学反应历程,具体包括 UCl_6^{3-}/UCl_6^{2-} (准可逆反应)、 UCl_6^{2-}/UCl_6^{3-} (准可逆反应)和 $U(III) \rightarrow U(s)$ 三个过程。文献[10]研究了 $U(NTf_2)_4$ 在双三氟甲基磺酰亚胺 N-甲基丙基吡咯烷($MPPiNTf_2$)离子液体中的电化学反应,通过恒电位沉积, $U(NTf_2)_4$ 最终被还原成为金属态单质 U 。从以上研究不难看出, $U(VI)$ 在不同离子液体中的电化学行为不尽相同。有人曾指出, $U(VI)$ 的氧化还原历程与其在离子液体体系中的配位环境相关^[11],其中组成离子液体的阴离子对 $U(VI)$ 的电化学过程影响很大。具体来说,如果参与 $U(VI)$ 配位的阴离子与组成离子液体的阴离子相同,那么 $U(VI)$ 将发生一个单电子的准可逆反应,生成产物为 $U(V)$;否则 $U(VI)$ 将发生不可逆的单步两电子转移的还原反应,并最终生成 UO_2 。此结论是否正确有待进一步验证。

$N_{1113}NTf_2$ 离子液体是 NTf_2^- 类离子液体中的重要一员,是目前所知的季铵盐类疏水性离子液体中粘度最小、导电率最大、且电化学窗口宽的离子液体^[12],是一类研究 $U(VI)$ 氧化还原反应的优良介质。本工作将系统研究 $U(VI)$ 在 $N_{1113}NTf_2$ 离子液体中的电化学氧化还原行为,以进一步考察离子液体种类及组成等对 $U(VI)$ 的电化学行为的影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

DZF6020 台式真空干燥箱,北京恒泰丰科试验设备有限公司;手套箱,北京阿尔克公司;热重分析仪,美国 TA 公司;PGSTAT302N 电化学工作站,瑞士万通公司;D8 advance X 射线衍射仪,

德国布鲁克公司;S-4800 扫描电镜,日本日立制造;915 KF Ti-Touch 一体式卡尔费休水分测定仪,瑞士万通公司。

三甲基丙基溴化铵($N_{1113}Br$),林州市科能材料科技有限公司;三氟甲基磺酰亚胺锂($LiNTf_2$),江西国化实业有限公司;六水合硝酸铀酰($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$),德国默克(Merck)公司;六水合硝酸镧($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)、卡尔费休(Karl-Fisher)试剂, Sigma-Aldrich 公司;其他试剂从国药集团订购且均为分析纯。

1.2 实验方法

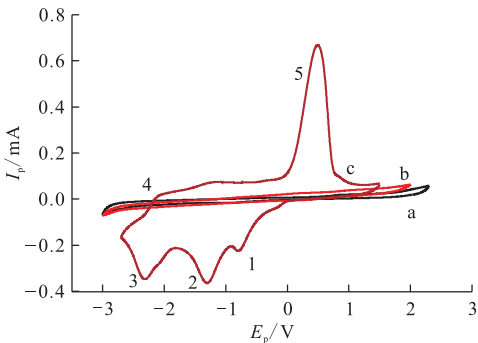
$N_{1113}NTf_2$ 离子液体参照文献[13]通过置换反应合成。合成的离子液体真空干燥 48 h 后,将其保存在手套箱中备用,其水含量($w < 0.01\%$)通过卡尔费休水分测定仪测定。循环伏安测试时,以玻碳电极(GC)为工作电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极(该电极为双液接电极,内腔由 Ag 丝插入 0.1 mol/L $AgNO_3$ 和 0.1 mol/L 的高氯酸四丁基铵的乙腈溶液构成,外腔为纯的 $N_{1113}NTf_2$ 离子液体), Pt 电极为对电极,测定不同浓度下 $U(VI)$ 的氧化还原过程。恒电位沉积时,以不锈钢电极(2 cm × 1 cm)作为工作电极, Pt 网为对电极, Ag/Ag^+ 电极作为参比电极,通过 PGSTAT302N 电化学工作站给其施加恒定电位并得到沉积产物。产物经丙酮超声清洗去除粘在沉积物上的离子液体(3 次)后,放在真空干燥箱中干燥以备表征。为使沉积产物进一步晶化,将沉积产物置于热重分析仪中,在 N_2 气氛下,以 10 °C/min 的速度由室温升至 600 °C 后,恒温灼烧 60 min,待其冷却后,取出产物用于 X 射线衍射(XRD)分析表征。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安(CV)曲线

图 1 为纯 $N_{1113}NTf_2$ 以及含 50 mmol/L $N_{1113}NO_3$ 和 50 mmol/L $UO_2(NO_3)_2$ 时的循环伏安曲线。如图 1 所示, $N_{1113}NTf_2$ 离子液体在 323 K 时,其电化学窗口为 2.3 ~ 3.0 V。即当电位为 2.3 V 时, NTf_2^- 开始被氧化,当电位超过 -3.0 V 时, N_{1113}^+ 开始被还原。当有浓度为 50 mmol/L 的 $N_{1113}NO_3$ 存在时, $N_{1113}NTf_2$ 的电化学窗口不变,表明 NO_3^- 在此电位范围内未发生氧化还原反应,这与文献[14]报道的 $La(NO_3)_3$ 在 $C_4MPyNTf_2$ 体系中电沉积镧时的现象类似。当将 $UO_2(NO_3)_2$ 溶于 $N_{1113}NTf_2$, 配成浓度为 50 mmol/L 时,

U(VI)在 GC 电极上的电化学循环伏安曲线显示发生如下电化学反应:(1) $E_{p1} = -0.70\text{ V}$ (还原反应 A);(2) $E_{pc2} = -1.25\text{ V}$ (还原反应 B)、 $E_{pa2} = -0.50\text{ V}$ (氧化反应 B);(3) $E_{pc3} = -2.25\text{ V}$ (还原反应 C)、 $E_{pa3} = -2.0\text{ V}$ (氧化反应 C)。且从图中发现反应 B 和 C 的峰电流较大,其他过程峰电流较小。



1—5——峰(Peak);
扫速 $v=100\text{ mV/s}$,GC 为工作电极,
Ag/Ag⁺ 电极为参比电极,Pt 电极为对电极
(Scan rates: 100 mV/s; working electrode:
GC electrode, reference electrode: Ag/Ag⁺,
counter electrode: Pt wire); $T=323\text{ K}$

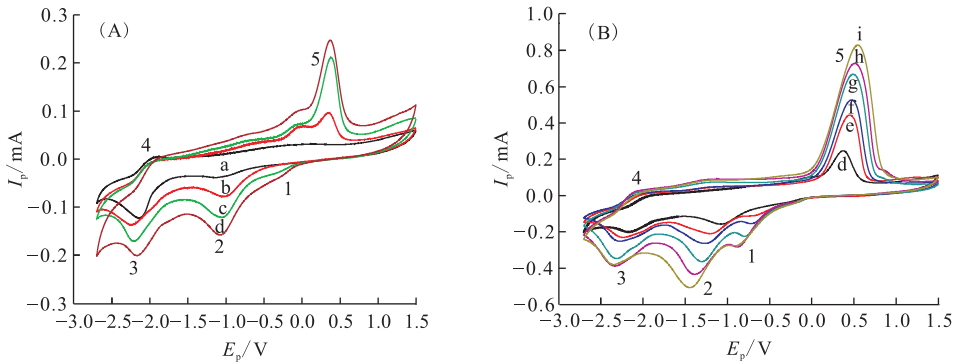
图 1 纯 N₁₁₁₃NTf₂ (a)、IL+50 mmol/L N₁₁₁₃NO₃ (b)、IL+50 mmol/L UO₂(NO₃)₂ (c)的循环伏安曲线

Fig. 1 Comparison of the CVs collected
in the blank N₁₁₁₃NTf₂ (a),
IL+50 mmol N₁₁₁₃NO₃ (b),
IL+50 mmol/L UO₂(NO₃)₂ (c)

为确定以上各氧化还原峰的归属,分别研究

了 U(VI)浓度、扫描次数及扫描速率等对 CV 曲线的影响。图 2 给出了不同浓度 U(VI)在 N₁₁₁₃NTf₂ 中的 CV 曲线比较。从图 2 可以看出,随着 U(VI)浓度增加,CV 曲线显示出的氧化还原过程存在一定差异。如图 2(A)所示,当 U(VI)浓度在 5~20 mmol/L 时,随着 U(VI)浓度的增大,峰 2 与峰 3 电流大小逐渐增大且峰 2 的增大速率快,所以导致峰 3 与峰 2 的电流差减少,且在整个过程中随着 U(VI)浓度的增大,峰 2 的位置逐渐向负方向移动。峰 1 在 5~20 mmol/L 的浓度范围逐渐增大,当 U 的浓度大于 20 mmol/L 后峰 1 大小保持不变,还原峰位置向右发生移动(图 2(B))。分析原因可能是,U(VI)发生还原过程生成 U(V)和 U(III),而 U(V)和 U(III)在溶液中的稳定性与 U(VI)浓度有关,当 U(VI)浓度较小时,U(V)和 U(III)可稳定存在,而随着 U(VI)浓度增大,U(V)和 U(III)易于发生歧化反应,进而造成峰 1 与峰 4 增大很不明显。此结果与文献[15]报道的 U(V)稳定性和歧化反应速率与体系中 U(VI)的浓度相关是一致的。

图 3 给出了不同扫描圈数时 U(VI)在 N₁₁₁₃NTf₂ 中的 CV 曲线。如图 3 所示,当 U(VI)浓度为 40 mmol/L,将扫描范围调节为 -1.5~1.6 V 之间,发现随着扫描圈数的增加,CV 曲线的峰电流逐渐变小。此现象表明 U(VI)在还原过程中在电极表面生成了 UO₂ 氧化膜。随着扫描圈数的增加,不断沉积的氧化膜使得电极表面的导电性逐渐降低,从而使电极氧化还原峰电流随扫描圈数逐渐减少,这与之之前文献[16-17]报道相同。结合



$c(\text{U(VI)})$, mmol/L: a——5, b——10, c——15, d——20, e——30, f——40, g——50, h——60, i——70
1—5——峰(Peak);扫速 $v=100\text{ mV/s}$,GC 为工作电极,Ag/Ag⁺ 电极为参比电极,Pt 电极为对电极

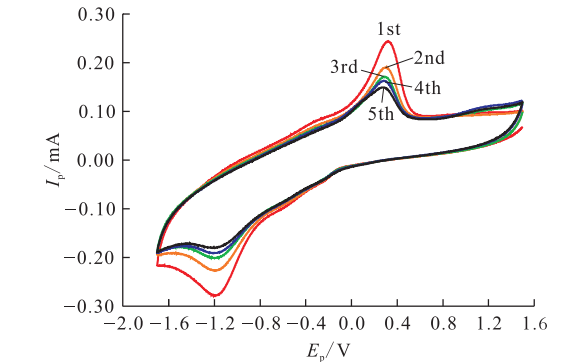
(Scan rates: 100 mV/s; working electrode: GC electrode, reference electrode: Ag/Ag⁺, counter electrode: Pt wire); $T=323\text{ K}$

图 2 不同浓度梯度的硝酸铀酰(从 5 mmol/L 到 70 mmol/L)在 N₁₁₁₃NTf₂ 离子液体中的循环伏安图

Fig. 2 Comparison of the CVs collected of U(VI) with the concentration from 5 mmol/L to 70 mmol/L in N₁₁₁₃NTf₂

前面不同浓度下 U(VI) 的 CV 曲线的变化,可作出如下推断:

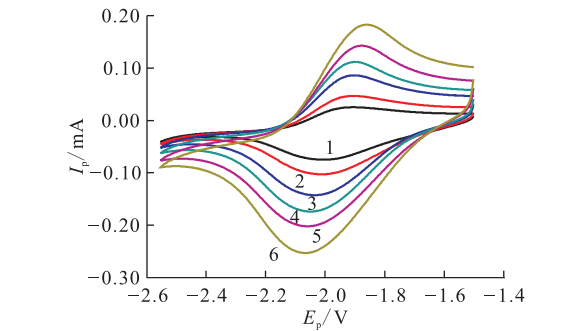
- 峰 1: $\text{U(VI)}\rightarrow\text{U(V)}$ 还原反应 A,随后发生
 $\text{U(V)}\rightarrow\text{U(IV)}+\text{U(VI)}$ 歧化反应;
- 峰 2: $\text{U(VI)}\rightarrow\text{U(IV)}$ 还原反应 B;
- 峰 5: $\text{U(IV)}\rightarrow\text{U(VI)}$ 氧化反应 B。



GC 为工作电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极,
Pt 电极为对电极 (Working electrode: GC electrode, reference
electrode: Ag/Ag^+ , counter electrode: Pt wire); $T=323\text{ K}$
图 3 40 mmol/L U(VI) 在扫描范围为 $-1.5\sim 1.6\text{ V}$ 时
不同扫描圈数得到的循环伏安图
Fig. 3 CVs collected in IL containing 40 mmol/L U(VI)
at the scan range of $-1.5\sim 1.6\text{ V}$
with number of circle increased

当 CV 曲线的扫描范围设定为 $-2.6\sim -1.5\text{ V}$ 时,随着 U(VI) 浓度较大时,发现氧化还原过程 C 可逆性变差,当 U(VI) 浓度为 10 mmol/L 时,在此范围内存在一对氧化还原峰,如图 4 所示。为研究此过程转移的电子数目,实验探究了不同扫描速率对此氧化还原反应的影响。从图 4 可知,随着扫描速率增加,氧化还原峰电流 (I_p) 逐渐增加,还原峰的峰位置逐渐向负电位方向移动,氧化峰的峰位置逐渐向正电位方向移动。

依据循环伏安图得出的峰电流、峰电位、扫描速率数据列于表 1。



扫速 (Scan rates), V/s : 1—0.02, 2—0.03,
3—0.05, 4—0.07, 5—0.10, 6—0.15
GC 为工作电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极,
Pt 电极为对电极 (Working electrode: GC electrode, reference
electrode: Ag/Ag^+ , counter electrode: Pt wire); $T=323\text{ K}$
图 4 10 mmol/L U(VI) 在扫描范围为
 $-2.6\sim -1.5\text{ V}$ 时不同扫描速率下的循环伏安图
Fig. 4 CVs collected of 10 mmol/L U(VI) in IL
at various scan rates with a scan range of $-2.6\sim -1.5\text{ V}$

表 1 数据所示,不同扫描速率下得到的氧化还原峰电位差平均值约为 115 mV,大于 $T=323\text{ K}$ 时的理论值 67 mV,所以 U(IV) 在电极表面的还原是受扩散和电子转移动力学控制的准可逆反应。进一步将扫描速率平方跟与峰电流做图 (如图 5 中 (A) 图),得到线性关系曲线,依据如下关系式:

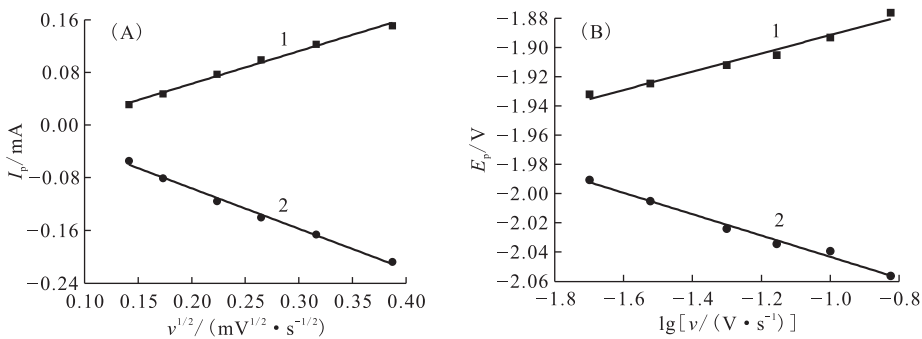
$$I_p^{\text{cl}} = 0.496n_aFcAD^{1/2}\left(\frac{\alpha n_aFv}{RT}\right)^{1/2} \tag{1}$$

可知此过程受扩散动力学控制。同时还原峰电位与扫速对数关系呈线性关系 (如图 5 (B)),且扫描速率每增大 10 倍,还原峰电位向右移动约 73 mV,进一步表明氧化还原反应 C 为准可逆反

表 1 不同扫描速率下 10 mmol/L U(VI) 在离子液体中的循环伏安数据

Table 1 Cyclic voltammetric data at various scan rates in solution prepared by dissolving $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ into IL

$v/(\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$	E_{pc}/V	E_{pa}/V	$\Delta E_p/\text{V}$	$I_{\text{pc}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{pa}}/\mu\text{A}$	$0.5(E_{\text{pc}}+E_{\text{pa}})/\text{V}$
0.02	-1.991	-1.932	0.06	-54.3	30.8	-1.961
0.03	-2.005	-1.925	0.08	-80.8	47.6	-1.965
0.05	-2.024	-1.912	0.11	-116.0	77.2	-1.968
0.07	-2.035	-1.905	0.13	-141.0	99.1	-1.970
0.10	-2.040	-1.893	0.15	-166.0	123.0	-1.966
0.15	-2.057	-1.876	0.18	-208.0	151.0	-1.966



1——氧化电位(Oxidation position),2——还原电位(Reduction position)
GC 为工作电极,Ag/Ag⁺ 电极为参比电极,Pt 电极为对电极(Working electrode:
GC electrode, reference electrode: Ag/Ag⁺, counter electrode: Pt wire); T=323 K
图 5 不同扫描速率的平方根与峰电流之间的关系图(A)和 10 mmol/L U(VI)在
不同扫描速率的对数与氧化还原峰电位之间的关系图(B)

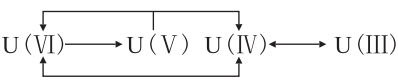
Fig. 5 Cathodic peak current with square root of scan rate for the reduction of 10 mmol/L U(VI) (A),
and variation of reduction position with logarithmic of scan rate(B)

应。对于准可逆反应,其转移电子数 n_a 、电子转移系数 α 和 ΔE_p^c 之间存在如下关系式^[18-19]:

$$\Delta E_p^c = \frac{1.15RT}{\alpha n_a F} \tag{2}$$

式(1,2)中: c 为硝酸铀酰的浓度, A 为工作电极的表面积, D 为硝酸铀酰在电极表面的扩散系数, R 表示气体常数, T 表示温度, F 表示法拉第常数。根据式(1)和图 5 所示线性关系可得 $\alpha n_a = 0.44$ 。由于 α 取值为 0.3~0.7 之间,即表明该过程电子转移数目为 1,所以氧化还原过程 C 为 U(IV)→U(III)。

综合以上分析,U(VI)在 N₁₁₁₃NTf₂ 的电化学窗口内发生如下氧化还原过程:



2.2 电沉积及其产物表征

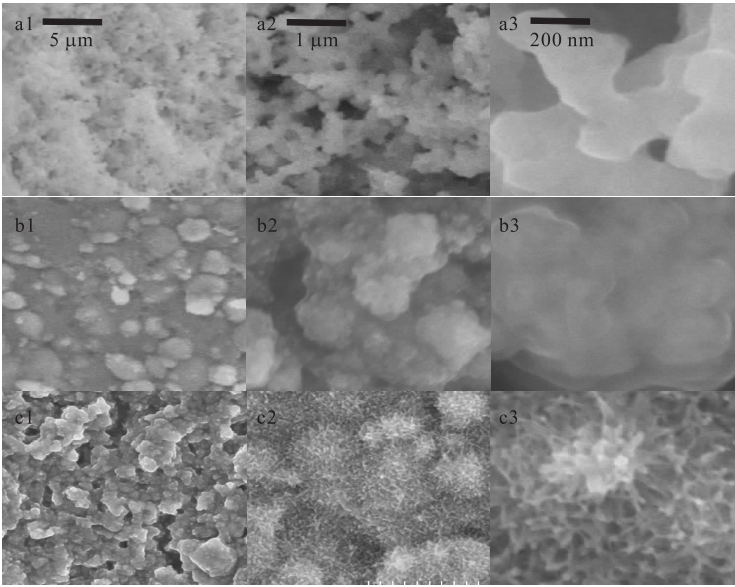
图 3 研究表明在 -1.4 V 附近 U(VI)在 N₁₁₁₃NTf₂ 中可能生成铀氧化物。一方面为证实上述推论,另一方面,在此电位下沉积铀氧化物可为电化学方法处理乏燃料提供重要参考信息。为此,本工作进行了铀的恒电位沉积研究。以不锈钢(SS)电极(2 cm×1 cm)为工作电极,以 Ag/Ag⁺ 为参比电极,以 Pt 网为对电极,在 50 mmol/L 的 U(VI)溶液中 -1.4 V 附近恒电位沉积 4 h。不同沉积电位下得到的沉积产物的扫描电镜(SEM)照片示于图 6。由图 6 可以看出,沉积产物微观形貌随沉积电位不同而变化。当沉积电位为 -1.25 V 时,电沉积过程受电荷转移控制的倾向大,此时沉

积的小颗粒扭结成为枝晶状;当沉积电位为 -1.4 V 时,微小的颗粒密集堆积成肿状小球;当沉积电位为 -1.55 V 时,电沉积过程主要受扩散控制影响,沉积产物呈针状细小微粒紧密堆积。产生此现象的原因是,由于沉积电位增大,电流密度增大,电沉积速率加快,电极表面形成的生长点增多,因而导致其产物的粒径变小^[20-21]。

沉积产物的 XRD 图示于图 7。由图 7 可以看出,沉积物的 XRD 衍射峰强度较小,衍射峰峰宽较大,其原因在于离子液体粘度大,沉积温度低,得到的沉积产物为无定形,且尺寸较小。将该沉积产物在 N₂ 氛围中加热至 873 K 晶化 2 h 后,其 XRD 峰强度明显增强,表明在 N₂ 氛围中灼烧有利于沉积产物的晶化。将灼烧前后沉积物的 XRD 衍射峰与 UO₂ 标准谱峰比对,确定了此沉积物为 UO₂,表明第二个还原过程为 U(VI)还原成 UO₂。

3 结 论

本实验首次研究了 U(VI)在 N₁₁₁₃NTf₂ 离子液体中的电化学行为。研究发现 U(VI)经历如下还原过程生成 U(III),
$$\text{U(VI)} \xrightarrow{\quad} \text{U(V)} \xrightarrow{\quad} \text{U(IV)} \xrightarrow{\quad} \text{U(III)}$$
。这是在电化学窗口窄的亲水性离子液体中所不能进行的。此外,在恒电位条件下沉积得到了不同形貌的 UO₂。本研究为离子液体体系研究不同价态的铀提供了重要信息,并且为离子液体在乏燃料后处理中的应用提供了实验支持。

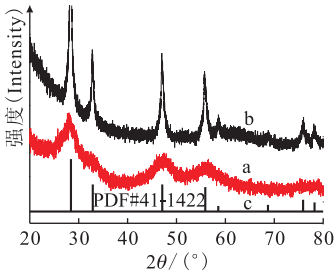


a1, a2, a3—— -1.25 V ; b1, b2, b3—— -1.4 V ; c1, c2, c3—— -1.55 V

不锈钢为工作电极, Ag/Ag^+ 电极为参比电极, Pt 电极为对电极 (Working electrode: SS electrode, reference electrode: Ag/Ag^+ , counter electrode: Pt spiral wire); $T=323\text{ K}$

图 6 50 mmol/L $\text{U}(\text{VI})$ 在不同沉积电位下沉积 4 h 后沉积产物的 SEM 图

Fig. 6 SEM of uranium oxide deposit obtained by controlled potential electrolysis on a stainless steel electrode from a solution of 50 mmol/L $\text{U}(\text{VI})$ in IL when duration of electrolysis is 4 h



c 为 JADE 数据库 UO_2 (PDF # 41-1422) 标准卡片 (c is the UO_2 standard)

图 7 50 mmol/L $\text{U}(\text{VI})$ 在 $\text{N}_{1113}\text{NTf}_2$ 恒电位沉积产物 (a) 及 N_2 氛围中 873 K 灼烧 60 min 后产物 (b) 的 XRD 图

Fig. 7 XRD pattern of the deposit (a) and the deposit after heating in N_2 atmosphere at 873 K (b)

参考文献:

[1] Sun X, Luo H, Dai S. Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. Chem Rev, 2011, 112(4): 2100-2128.

[2] Binnemans K. Lanthanides and actinides in ionic liquids[J]. Chem Rev, 2007, 107(6): 2592-2614.

[3] 袁立永, 石伟群, 蓝建慧, 等. 离子液体在核燃料后处理中的应用[J]. 科学通报, 2012, 57(8): 581-593.

[4] 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.

[5] Anderson C J, Choppin G, Pruett D, et al. Electrochemistry and spectroscopy of UO_2^{2+} in acidic AlCl_3 -EMIC[J]. Radiochim Acta, 1999, 84(1): 31-36.

[6] Ogura T, Sasaki K, Takao K, et al. Electrochemical behavior of $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ in 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. Sci China Chem, 2012, 55(9): 1699-1704.

[7] 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 Nuc Sci Tech, 2009, 46(2): 158-162.

[8] 王悦, 刘玉鹏, 王祥云, 等. 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[J]. 核化学与放射化学, 2013, 35(5): 263-269.

[9] Nikitenko S, 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(25): 9497-9505.

[10] Rao J, Venkatesan K, Nagarajan K, et al. Electrodeposition of metallic uranium at near ambient con-

- ditions from room temperature ionic liquid[J]. J Nucl Mater, 2011, 408(1): 25-29.
- [11] Takao K, Bell T J, Ikeda Y. Actinide chemistry in ionic liquids[J]. Inorg Chem, 2012, 52(7): 3459-3472.
- [12] Zhang S, Lu X, Zhou Q, et al. Ionic liquids: physicochemical properties [M]. Netherlands: Elsevier Amsterdam, 2009.
- [13] Bonhote P, Dias A-P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts[J]. Inorg Chem, 1996, 35(5): 1168-1178.
- [14] Legeai S, Diliberto S, Stein N, et al. Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition[J]. Electrochem Commun, 2008, 10(11): 1661-1664.
- [15] Pemberton W J, Droessler J E, Kinyanjui J M, et al. Electrochemistry of soluble UO_2^{2+} from the direct dissolution of UO_2CO_3 in acidic ionic liquid containing water[J]. Electrochim Acta, 2013(93): 264-271.
- [16] Bhatt A I, Duffy N W, Collison D, et al. Cyclic voltammetry of Th (IV) in the room-temperature ionic liquid $[Me_3NnBu][N(SO_2CF_3)_2]$ [J]. Inorg Chem, 2006, 45(4): 1677-1682.
- [17] Andriiko A A, Panov E V, Mon'ko A P. Solid film at the anode influences the process of polyvalent metal electrorefining: theoretical bifurcation analysis of the problem[J]. J Solid State Electrochem, 1998, 2(3): 198-203.
- [18] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods: fundamentals and applications[M]. US: Wiley New York, 1980.
- [19] Brown E R, Sandifer J R. Cyclic voltammetry, ac polarography and related techniques[J]. Phys Methods Chem, 1986, 2: 273.
- [20] Leong T I, Hsieh Y T, Sun I W. Electrochemistry of tin in the 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide room temperature ionic liquid[J]. Electrochim Acta, 2011, 56(11): 3941-3946.
- [21] 金炳勋, 谢宏伟, 顾惠敏, 等. La^{3+} 离子在 EMIMBF₄ 离子液体中的电化学行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(4): 599-602.