

# 氧化铀在离子液体中溶解及铀的分离

郭 纵, 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:**传统干法后处理中常使用高温熔融盐溶解氧化铀, 并通过电化学方法分离纯化。离子液体作为新型溶剂具有更低的熔点、更宽的电化学窗口和较好的溶解性, 并且可进行设计修饰, 在溶解氧化铀方面具有很好的应用前景。本文对离子液体体系溶解铀氧化物和铀的分离纯化进行了总结, 并讨论了溶解体系的表征手段。

**关键词:**氧化铀; 离子液体; 溶解; 分离与纯化

**中图分类号:** O615.1    **文献标志码:** A    **文章编号:** 0253-9950(2020)06-0433-10

**doi:** 10.7538/hhx.2020.YX.2020074

## Dissolution of Uranium Oxides in Ionic Liquids and Separation of Uranium

GUO Zong, 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:** In traditional dry reprocessing, high-temperature molten salt is often used to dissolve uranium oxides. And electrochemical methods are used for separation and purification. As new solvents, ionic liquids have lower melting points, larger electrochemical window, good solubility, and can be designed and modified, which have great development prospects in dissolving uranium oxides. This article summarizes the dissolution of uranium oxides in ionic liquids systems, the separation and purification of uranium, and discusses common characterization methods for the dissolution systems.

**Key words:** uranium oxides; ionic liquids; dissolution; separation and purification

目前最成熟的乏燃料后处理流程是以 PUREX (plutonium and uranium reduction extraction) 流程为代表的湿法后处理流程, 使用传统有机稀释剂和萃取剂进行乏燃料的分离和纯化<sup>[1]</sup>。湿法后处理虽是比较成熟的工艺, 但仍存在一些缺点, 难

以满足新的生产需求, 比如湿法后处理工艺难以处理燃耗深、冷却期短的乏燃料。干法后处理临界安全性高、放射性废物少、耐辐照性更好, 近年来得到了广泛关注<sup>[2]</sup>。干法后处理常需要使用高温熔融盐, 这种方法具有一些缺点, 如成本高、对

收稿日期: 2020-08-15; 修订日期: 2020-09-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1967216, 21976008, 11575010)

作者简介: 郭 纵(1995—), 女, 吉林吉林人, 博士研究生, 应用化学专业, E-mail: 2001110455@pku.edu.cn

\* 通信联系人: 褚泰伟(1971—), 男, 山西交城人, 博士生导师, 副教授, 从事应用化学研究, E-mail: twchu@pku.edu.cn

材料耐腐蚀性要求高、安全性风险高等。因此具有低熔点的离子液体在乏燃料后处理领域逐渐得到重视<sup>[3-7]</sup>,其中使用离子液体溶解乏燃料形成非水溶液,为后处理技术提供了新的思路和机遇。本文综述了离子液体用于溶解氧化铀的相关工作,并对溶解后溶液的表征及铀的分离进行了总结。

## 1 离子液体与氧化铀溶解

离子液体(ionic liquids, ILs)是在室温及相邻温度下完全由离子组成的物质<sup>[8]</sup>。离子液体一般具有高的热稳定性和化学稳定性、宽的电化学窗口和可设计性<sup>[9]</sup>。离子液体的低挥发性和不可燃性,可以避免传统可燃性、易挥发溶剂燃烧而引起的危险,是一种具有应用前景的新型溶剂<sup>[8]</sup>。

UO<sub>2</sub>具有萤石型(CaF<sub>2</sub>)晶体结构,其中U(IV)离子占据八面体位置,而氧离子(O<sup>2-</sup>)占据四面体位置<sup>[10-11]</sup>。已有研究将离子液体用于溶解过渡金属氧化物<sup>[12-17]</sup>,相比于过渡金属和很多镧系金属氧化物,UO<sub>2</sub>具有相对更高的晶格能,溶解难度更大<sup>[18]</sup>。U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>含有多种晶型,最主要的为α型具有面心斜方结构,U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>中铀的价态为U(V)和U(VI)<sup>[19]</sup>。UO<sub>3</sub>有六种晶型,其中只有γ型在常压下较稳定,α、β、γ、δ四种晶型在常压下加热时均分解生成U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>。此外,由于大多数金属氧化物均具有亲水性表面,体系中水的存在常能促进金属氧化物在离子液体中的溶解<sup>[20]</sup>。干燥的疏水性离子液体对金属氧化物的润湿性差,这也提高了无水体系中离子液体溶解氧化铀的难度。

离子液体溶解氧化铀具有以下几个优势:(1)离子液体体系直接溶解氧化铀可以避免传统硝酸溶解元件产生的大量放射性废水;(2)离子液体可以在更加温和的条件下溶解氧化铀<sup>[21-22]</sup>,不需要高温下形成熔融盐从而降低了能耗,并减轻了对设备的腐蚀;(3)由于离子液体体系的可设计性,使其在选择性溶解和分离方面具有更大优势<sup>[23-24]</sup>;(4)由于离子液体具有较大的电化学窗口,为使用电化学方法选择性沉积金属、金属氧化物提供了更大的可能性<sup>[25-26]</sup>。总结来说,离子液体溶解氧化铀在缩短处理流程,减少处理过程中的能源、材料的消耗等方面具有很大的发展潜力,为乏燃料后处理提供更加绿色的方法。

## 2 离子液体溶解氧化铀及铀的分离

### 2.1 含氯铝酸盐的离子液体体系

Dai等<sup>[27]</sup>在干燥氦气保护下将UO<sub>3</sub>溶解在两种碱性离子液体1-乙基-3-甲基咪唑氯盐(AlCl<sub>3</sub>/[Emim]Cl)和1-丙基-2,3-二甲咪唑氯盐(AlCl<sub>3</sub>/[Dmpim]Cl)中,在65℃下即可成功溶解UO<sub>3</sub>,溶解后铀浓度分别为24.58 mmol/L和10.10 mmol/L,结果表明在55℃下,UO<sub>3</sub>在AlCl<sub>3</sub>/[Dmpim]Cl中的溶解度远小于AlCl<sub>3</sub>/[Emim]Cl中的溶解度。Dai等<sup>[27]</sup>认为阳离子种类不同,导致体系中含有不同的氢键作用,影响了体系对UO<sub>3</sub>的溶解度差异。通过对比UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>与该体系中铀物种的紫外可见吸收光谱(UV-vis),Dai等<sup>[27]</sup>推测UO<sub>3</sub>最终以UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>2-</sup>的形式溶解在该碱性离子液体体系中。Smolenskii等<sup>[28]</sup>发现在AlCl<sub>3</sub>存在下1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酸)酰亚胺([Bmim][Tf<sub>2</sub>N])体系中,当AlCl<sub>3</sub>/[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>摩尔比<1时,将UO<sub>2</sub>粉末在溶液中放置72 h仍无法溶解,伏安图和光谱图保持不变,此时溶液中的Al主要以AlOCl<sub>3</sub><sup>-</sup>的形式存在。Smolenskii等<sup>[28]</sup>认为该体系中存在无氧铀物种,当AlCl<sub>3</sub>/[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>摩尔比>1时,溶液中出现无氧铝如AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>,无氧铝物种可以更好地结合UO<sub>2</sub>上的氧以形成可溶性铀,放置6 h后溶解铀的摩尔百分数为0.016%。最终,溶解产物以化合物的形式在较低的电效率(<5%)下沉积在阴极。

### 2.2 含质子酸的离子液体体系

羧基官能团可以向氧化物提供质子,同时具有较强的与UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>配位能力。Nockemann等<sup>[20, 29]</sup>在体系中加入水后,将UO<sub>3</sub>与3种基于[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>阴离子的羧基功能化离子液体共同加热回流过夜,发现3种离子液体均可溶解UO<sub>3</sub>。单晶X射线衍射光谱表明,离子液体阳离子结构对溶解后铀酰化合物的晶体结构影响很大,甜菜碱离子液体([Hbet][Tf<sub>2</sub>N])中为二聚铀酰配合物,咪唑离子液体中为单核配合物,吡咯离子液体中为一维聚合铀酰配合物。Rao等<sup>[30]</sup>也利用[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]考察了体系对UO<sub>2</sub>、UO<sub>3</sub>、U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>的溶解情况,观察发现UO<sub>3</sub>可以迅速溶解,而UO<sub>2</sub>则必须在被氧化后才能较好溶解。铀在[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]中的饱和溶解度为15%(质量分数)。[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]中的U(VI)在-0.48 V下被不可逆还原为U(V),随后发生歧化。[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]的电化学窗口为

2.4 V,进一步降低电压将超出离子液体的电化学窗口,导致[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]在阴极被还原,因此无法将U(V)进一步还原。

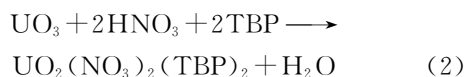
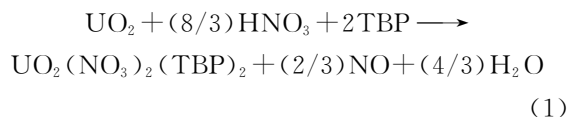
Fan 等<sup>[18]</sup>尝试用含水质子化[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]离子液体溶解模拟乏燃料,UO<sub>2</sub>在其中溶解度很低,40 °C时溶解不足1%,但相同条件下该体系可以高效溶解M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MO型氧化物(M为金属离子)。利用1 mol/L的HCl溶液反萃98.18%(摩尔分数)的钆和94.17%(摩尔分数)的铀,反萃后去离子水洗涤实现[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]的重复利用。该方法可以将裂变产物溶解在离子液体中,而UO<sub>2</sub>等保留在残渣中,从而实现裂变产物与UO<sub>2</sub>等的分离。根据分析,离子液体中金属氧化物的溶解行为主要取决于M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>晶格破裂所需能量的相对值,以及金属-bet-水配合物形成过程中释放的能量。但Fan 等<sup>[18]</sup>认为晶格的破坏和晶格能量的差异是导致溶解差异的主要原因。作者引入M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>型化合物的晶格能/*x*值(晶格能/*x*为部分破坏晶格和形成一个自由金属离子所需的能量)。结果表明,晶格能/*x*的变化趋势与溶解性能相符,晶格能/*x*值相对较大(>10 000 kJ/mol)的氧化物无法溶解在[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]体系,而晶格能/*x*值较小(<7 000 kJ/mol)的氧化物可以溶解。

在排除水的条件下,Richter 等<sup>[15]</sup>检测了无水[Hbet][Tf<sub>2</sub>N]对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu<sub>2</sub>O、CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、MnO、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NiO、PbO、PbO<sub>2</sub>、ReO<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO、SrO、ThO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、WO<sub>3</sub>和ZnO的溶解效果,发现了与Fan 等<sup>[18]</sup>提出的规则不符的例外。Richter 等<sup>[15]</sup>认为晶格能/*x*并不是预测溶解性的唯一标准,溶解温度、溶解产物的配位能力、金属氧化物的酸碱度等因素也应该被考虑在内。

乏燃料后处理中常使用硝酸酸化,因此也有课题组尝试使用含硝酸的离子液体溶解UO<sub>2</sub>。Bradely 等<sup>[31-32]</sup>报道了在[Bmim][NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>中加入浓硝酸(约占反应体积的10%),在70 °C下氧化溶解UO<sub>2</sub>,形成黄色UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>溶液。此后向溶液中加入丙酮,可以使铀酰以一种草酸根桥连的混配物[{(UO<sub>2</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ<sub>4</sub>-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>析出分离。Billard 等<sup>[33]</sup>向未干燥的[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]离子液体中加入HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>无机酸考察了UO<sub>2</sub>、UO<sub>3</sub>和稀土氧化物的溶解情况。结果表明,加入HNO<sub>3</sub>和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的体系能

够有效溶解UO<sub>2</sub>;将HClO<sub>4</sub>与硝酸四丁基铵结合也可以溶解UO<sub>2</sub>。通过UV-vis和扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)光谱跟踪溶解UO<sub>2</sub>过程,发现在含HNO<sub>3</sub>的[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]离子液体中,随着U(IV)向U(VI)的氧化,UO<sub>2</sub>逐渐溶解最终形成UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>。体系中的水在溶解UO<sub>2</sub>时至关重要,Billard 等<sup>[33]</sup>提出:水的存在除了减小粘性外,还可以使HNO<sub>3</sub>更好地溶解UO<sub>2</sub>粉末。UO<sub>3</sub>和Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>在加入HNO<sub>3</sub>的[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]离子液体体系中可溶解,Nd和Eu的氧化物在加入HNO<sub>3</sub>和HClO<sub>4</sub>的[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]离子液体中均可溶解。Billard 等<sup>[33]</sup>预测通过调配HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O在离子液体中的量,可以实现选择性溶解UO<sub>2</sub>。根据Billard 等<sup>[33]</sup>的实验结果可以看出,具有较强氧化性的质子酸离子液体可以更好地溶解UO<sub>2</sub>,而不具有氧化性的质子酸离子液体溶解能力很差。Krishna 等<sup>[34]</sup>在C<sub>4</sub>mimCl离子液体中加入少量硝酸(HNO<sub>3</sub>:U摩尔比=4:1、6:1、8:1),即可以在80 °C下溶解U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>。通过UV-vis和Raman光谱考察了不同Cl<sup>-</sup>的比例下,硝酸铀酰在C<sub>4</sub>mimNTf<sub>2</sub>稀释剂中铀物种的变化。在没有Cl<sup>-</sup>的情况下,UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>不对称伸缩振动出现在940 cm<sup>-1</sup>。随着溶液中Cl<sup>-</sup>:UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>摩尔比的增加,940 cm<sup>-1</sup>吸收峰强度逐渐降低。Krishna 等<sup>[34]</sup>认为在Cl<sup>-</sup>逐渐增加时,产生了[UO<sub>2</sub>Cl<sub>x</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4-x</sub>]<sup>2-</sup>。直到Cl<sup>-</sup>:UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>摩尔比大于4:1时,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>被Cl<sup>-</sup>完全取代形成[UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>。

Tomioka 等<sup>[35]</sup>在超临界二氧化碳介质中通过加入HNO<sub>3</sub>-磷酸三丁酯(TBP)复合物实现了UO<sub>2</sub>和U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>的溶解,结果表明,溶解速率随着HNO<sub>3</sub>/TBP比例升高而增加。HNO<sub>3</sub>-TBP复合物具有多种功能,可促进溶解反应中的基本反应步骤,例如氧化物的质子化、U(IV)的氧化,形成UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(TBP)<sub>2</sub>以增溶U(VI)。Tomioka 等<sup>[35]</sup>提出的溶解过程如式(1、2)所示:



Wai 等<sup>[36]</sup>借鉴 Tomioka 等<sup>[35]</sup>的方法,利用TBP(HNO<sub>3</sub>)<sub>1.8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>复合物在室温下即可将UO<sub>2</sub>直接氧化溶解在[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]离子液体中。3.6 mL含有TBP(HNO<sub>3</sub>)<sub>1.8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0.6</sub>复合

物(体积分数为 16.7%)的[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]离子液体中, UO<sub>2</sub> 的最大溶解量约为 320 mg。超临界 CO<sub>2</sub> 萃取的传质过程很迅速, 在 10 min 内即可完成 UO<sub>2</sub>(TBP)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub> 复合物的回收, 在离子液体溶解过程和超临界 CO<sub>2</sub> 反萃过程中均未形成水相。

Zarzana 等<sup>[37]</sup> 利用含氟的质子性离子液体 [Emim<sup>+</sup>][F(HF)<sub>2,3</sub>]<sup>-</sup>, 与 UO<sub>2</sub> 以 9:1 的摩尔比混合静置过夜, UO<sub>2</sub> 不能完全溶解, 但可形成蓝绿色的 +5 价铀物种 UF<sub>6</sub><sup>-</sup> 上清液。随着在空气中放置时间增长, 黑色 UO<sub>2</sub> 固体完全溶解, 蓝绿色溶液逐渐被空气氧化为黄色的 U(VI) 溶液。Zarzana 等<sup>[37]</sup> 通过质谱检验提出溶解机理为 [Emim<sup>+</sup>][F(HF)<sub>2,3</sub>]<sup>-</sup> 离子液体迅速将 UO<sub>2</sub> 氧化并脱氧为 UF<sub>6</sub><sup>-</sup>。含 HF 离子液体对 UO<sub>2</sub> 的氧化机理仍不够明确, 由于实验并未隔绝空气, Zarzana 等<sup>[37]</sup> 猜测 U(IV) 与空气中 O<sub>2</sub> 接触经历一步单电子氧化变为 U(V), 同时强亲核氟化物与铀原子结合, 将 H<sup>+</sup> 转移至 UO<sub>2</sub> 的一个氧原子上。Joly 等<sup>[38]</sup> 利用离子液体 [Bmim][PF<sub>6</sub>] 提供氟源, 加热到 180 °C 时 2 h 内可以将 UO<sub>2</sub> 直接转化为 UF<sub>4</sub>, 体系中的痕量水对于转化 UO<sub>2</sub> 起到关键作用。痕量水使 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 分解产生 PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 HF, 产生的 HF 与 UO<sub>2</sub> 反应生成 UF<sub>4</sub>, 同时释放等量水回到体系。最后可通过结晶析出 UF<sub>4</sub> 的形式, 可回收 89% 的铀。转化过程如式(3,4):



常规工业方法合成 UF<sub>4</sub> 时需在高温条件下使用大量 HF, 而这种使用含氟离子液体的方法条件更温和, 提供了更安全、经济的转化方法。

### 2.3 含氧化剂的离子液体体系

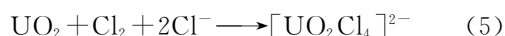
实验结果证明, 只能提供酸性的离子液体体系并不能很好溶解 UO<sub>2</sub>。由于 U(IV) 的溶解性差, 而 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 具有很好的溶解性。引入氧化性物质到离子液体体系中, 将 UO<sub>2</sub> 氧化为 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 可以更好地溶解 UO<sub>2</sub>。

Freemantle 等<sup>[39]</sup> 在 1998 年时提出在离子液体中加入 Bronsted 酸或 Lewis 酸将乏燃料溶解于离子液体的方法, 使乏燃料中的铀从 +4 价转变为 +6 价、钚从 +4 价转变为 +6 价从而溶解。HNO<sub>3</sub> 作为 Bronsted 酸和氧化剂能够有效地氧化溶解 UO<sub>2</sub>, 但是由于溶解时会反应生成水, 使络合剂的酸度难以控制, 不利于后续的处理和回

收利用。在离子液体体系中预先溶解非质子性的 Lewis 酸, 比如氧化性的气体、氧化性金属离子, 为溶解 UO<sub>2</sub> 提供了新的思路。

何辉等<sup>[40]</sup> 公开了将 UO<sub>2</sub>、PuO<sub>2</sub> 或乏燃料溶解于含有 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 或 NO<sub>2</sub> 强氧化剂的离子液体中的方法。加入的 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 或 NO<sub>2</sub> 的物质的量是金属氧化物的 1.5~4 倍, 在 45 °C 以上搅拌溶解 UO<sub>2</sub>、PuO<sub>2</sub> 或乏燃料。该方法具有溶解速率快(1 h 内完全溶解)、经济性好、适合各种离子液体体系的特点。

Joseph 等<sup>[41]</sup> 向 [Bmim]Cl 介质中不断通入干燥的氯气, 在温度 353 K 下 1 h 内即可完全溶解 UO<sub>2</sub> 和 UO<sub>3</sub>。作者通过电解的方法回收铀, 从 UO<sub>3</sub> 溶解的铀可以在 8 h 内定量沉积为铀的氧化物。从 UO<sub>2</sub> 中溶解出来的铀需要更长的电解时间, 在 15 h 内的回收率仅为 60%。本课题组的姚爱宁等<sup>[42]</sup> 通过向 [Bmim]Cl/[Bmim][Tf<sub>2</sub>N] 混合离子液体体系中充入 Cl<sub>2</sub>, 在离子液体中形成多氯阴离子(Cl<sub>3</sub><sup>-</sup> 或 Cl<sub>5</sub><sup>-</sup>), 避光室温下即可溶解 UO<sub>2</sub>。为了提高选择性, 应尽量溶解 UO<sub>2</sub>, 避免溶解稀土等氧化物。由于 HCl 可以溶解稀土氧化物, 因此溶解过程中需避免 HCl 的产生。鉴于上述原因, 选择避光室温条件下操作以防止氯气与离子液体发生自由基取代反应而释放出 HCl。最后铀酰以 [UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 结晶的方式从体系中分离, 结晶率接近 86%, 而镧系金属仍然保留在溶液中。实现了 UO<sub>2</sub> 的溶解以及铀与镧系金属离子的分离。溶解方程如式(5):

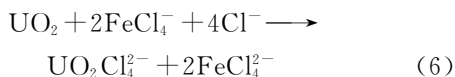


虽然氧化性气体可以有效氧化溶解二氧化铀且不向溶解体系中引入杂质, 但气体毒性较大, 对研究人员的健康构成威胁。在离子液体体系中, 引入无毒或者少毒的氧化剂更具有实用意义。本课题组的姚爱宁等<sup>[43]</sup> 对咪唑氯盐和相应的咪唑-FeCl<sub>4</sub> 混合离子液体体系氧化 UO<sub>2</sub> 进行了比较深入的探究。1 mL 铁基离子液体中以 1:1 摩尔比加入相应咪唑氯盐, 在 140 °C 下, [Bmim]FeCl<sub>4</sub>/[Bmim]Cl 和 [Emim]FeCl<sub>4</sub>/[Emim]Cl 混合离子液体体系中 0.5 h 内即可完全溶解 25.3 mg UO<sub>2</sub>。改变咪唑阳离子, [Bdmim]FeCl<sub>4</sub>/[Bdmim]Cl ([Bdmim]<sup>+</sup> = 1-甲基-2,3-二甲基咪唑阳离子) 体系则需要更长的溶解时间。逐渐增加体系中 [Bmim]Cl 占比后, 可提高 UO<sub>2</sub> 最大溶解量, 如表 1<sup>[42]</sup> 所示。

表1  $\text{UO}_2$  在含铁离子液体中的最大溶解量<sup>[42]</sup>  
Table 1 Maximum dissolved amount of  $\text{UO}_2$  in iron-containing ionic liquid<sup>[42]</sup>

0.5 mL[Bmim]FeCl <sub>4</sub> (2.02 mmol)		0.5 mL[Emim]FeCl <sub>4</sub> (2.31 mmol)		0.5 mL[Bdmim]FeCl <sub>4</sub> (1.88 mmol)	
<i>n</i> (BmimCl)/mmol	<i>m</i> ( $\text{UO}_2$ )/mg	<i>n</i> (EmimCl)/mmol	<i>m</i> ( $\text{UO}_2$ )/mg	<i>n</i> (BdmimCl)/mmol	<i>m</i> ( $\text{UO}_2$ )/mg
0	3.6	0	3.5	0	2.1
1.1	832	1.3	84.2	1.1	30.4
2.4	145.2	2.7	180.2	2.4	89.7
4.3	248.6	5.4	314.9	4.3	124.1
6.4	248.3	6.6	314.7	6.3	123.7
7.9	247.9	7.1	314.3	7.6	123.6

作者推测氯化咪唑的加入促进了还原产物  $\text{FeCl}_4^{2-}$  的形成,从而促进了溶解过程。如式(6)所示:



溶解过程中  $\text{Fe}(\text{III})$  被还原为  $\text{Fe}(\text{II})$ , 通过结晶的方式可回收 87% 的铀酰化合物。通过加入  $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$  和  $\text{FeCl}_3$  的盐酸溶液,可以回收 95% 的含  $\text{Fe}$  离子液体,此时水相中仍含有一定量铀,通过碳酸化可以从  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀中分离出摩尔分数 98.7% 的碳酸铀酰。此外,在回收利用该离子液体的过程中被  $\text{U}(\text{IV})$  还原的  $\text{Fe}(\text{II})$  直接被空气中的  $\text{O}_2$  氧化为原来的  $\text{Fe}(\text{III})$ 。在该离子液体的循环使用中  $\text{Fe}$  仅作为催化剂,相当于是  $\text{O}_2$  完成了  $\text{UO}_2$  的氧化,使得该过程更加绿色和经济。姚爱宁等<sup>[44]</sup> 还发现添加二甲基亚砜(DMSO)后,  $\text{UO}_2$  可以直接溶解在咪唑基含  $\text{Fe}(\text{III})$  离子液体中,且 DMSO 含量会影响  $\text{UO}_2$  在该体系中的最大溶解量。光谱研究和 X 射线衍射表明,溶解后体系中铀以  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  的形式存在。在结晶分离摩尔分数 81% 的铀酰后,将结晶和溶剂萃取联合使用,可以从离子液体中分离回收 98.6% 的铀酰化合物并可以回收 95% 的含  $\text{Fe}(\text{III})$  离子液体。即使体系中  $\text{Sm}$ 、 $\text{Eu}$  和  $\text{Gd}$  的质量分数达到 15.2%,该方法仍选择性地从离子液体体系中分离出铀晶体。

综上所述,对含氯铝酸盐的离子液体体系、含质子酸的离子液体体系和含氧化剂的离子液体体系溶解铀的氧化物及三类离子液体体系的优缺点进行小结,分别列入表 2 和表 3。

### 3 溶解后溶液的表征方法

对于离子液体体系中铀的配位化学已经有比较丰富的研究工作,研究方式也比较多样。如上所

述,用于溶解氧化铀的离子液体体系中大多含有卤素离子、硝酸根、羧基官能团等配位基团。这里主要讨论了常见的与离子液体溶解铀氧化物相关的表征手段,以确定溶解液体系中铀的物种存在形式。

#### 3.1 紫外可见吸收光谱

紫外可见吸收光谱可以给出铀酰第一配位层的对称性信息,使用方便、操作简单、普及性高,是最常见的光谱检测方式之一。铀酰的紫外可见吸收光谱的精细结构主要由铀酰第一配位层的对称性决定,而配体本身的性质对光谱影响较小<sup>[45]</sup>。 $\text{Cl}^-$  常见于溶解后溶液中,与铀酰形成  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ ,在波数  $19\,000 \sim 26\,000 \text{ cm}^{-1}$  范围内有一系列  $\text{D}_{4h}$  特征的精细振动吸收峰<sup>[27, 45-46]</sup>。与  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  不同,质子性含  $\text{NO}_3^-$  的离子液体中溶解  $\text{UO}_2$  形成具有  $\text{D}_{3h}$  对称性的  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ ,在  $400 \sim 500 \text{ nm}$  波长范围内形成一系列平滑的吸收峰<sup>[33, 36, 45]</sup>。Nockemann 等<sup>[20, 29]</sup> 通过吸收光谱和荧光光谱表征,发现在  $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$  离子液体体系中,铀酰甜菜碱配合物的结构与水体系、传统有机溶剂乙腈体系中不同。在水中,铀酰甜菜碱光谱与  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  类似,为  $\text{D}_{3h}$  对称性,表明此时铀酰配位点完全由水分子占据,不与羧酸根配位。而羧酸根在乙腈和甜菜碱离子液体中仍与铀酰配位保持  $[\text{UO}_2(\text{bet})_3]^-$ ,具有典型的尖锐平滑吸收峰,为  $\text{D}_{3h}$  对称性。但溶解在甜菜碱离子液体中铀酰配合物的吸收峰有明显展宽,是因为离子液体具有更高的粘性或由于离子液体本身的微观异相结构所致。

#### 3.2 红外光谱和拉曼光谱

红外光谱(FIR)和拉曼光谱也是检测铀酰配位环境的常用光谱方法之一,具有特征性强、不破坏样品等优点。红外光谱和拉曼光谱分别用来检测铀酰  $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$  中  $\text{U}=\text{O}$  键的非对称振动  $\nu_{as}$  和对称振动  $\nu_s$ ,当铀酰的配位环境改变

时,  $U=O$  键电子密度改变, 常会引起吸收波长的位移, 是用来检测配位环境和比较配体配位能力的有效手段。其中衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)可原位测试液体样品, 不需要预处理

样品, 即可进行定量分析<sup>[47]</sup>。922  $cm^{-1}$  附近的红外吸收峰为  $[O=U=O]^{2+}$  的非对称伸缩振动吸收峰<sup>[42-43, 48-51]</sup>。拉曼光谱中铀酰的特征峰在 850  $cm^{-1}$  附近<sup>[36, 42-43, 52]</sup>, 不同铀物种之间稍有不同。

表2 不同离子液体体系溶解铀的氧化物小结

Table 2 Summary of dissolved uranium oxides in different ionic liquid systems

离子液体体系	铀氧化物	溶解条件	形成物种	溶解浓度
$AlCl_3/[Emim]Cl$ <sup>[27]</sup>	$UO_3$	55 °C / 65 °C	$UO_2Cl_4^{2-}$	17.16 mmol/L / 24.58 mmol/L
$AlCl_3/[Dmpim]Cl$ <sup>[27]</sup>	$UO_3$	65 °C	$UO_2Cl_4^{2-}$	10.10 mmol/L
$AlCl_3/[Bmim][Tf_2N]$ ( $AlCl_3/Tf_2N$ 摩尔比 > 1) <sup>[28]</sup>	$UO_2$	6 h, 24~29 °C		0.016% (摩尔分数)
$[Emim][F(HF)_{2.3}]$ <sup>[37]</sup>	$UO_2$	14 h, 室温	$UF_6$	
$[Bmim][PF_6]$ <sup>[38]</sup>	$UO_2$	180 °C, 2 h	$UF_4$	20 g/L
$[Hbet][Tf_2N]$ 、 $[HbetmPyrr][Tf_2N]$ 、 $[Hbetmim][Tf_2N]$ /水 <sup>[29]</sup>	$UO_3 \cdot H_2O$	加热回流过夜	$[(UO_2)_2(bet)_6(H_2O)_2]-$ $[Tf_2N]_4$ 等	
$[Hbet][Tf_2N]$ <sup>[30]</sup>	$UO_2, UO_3$	$w=1\%$ 的 $UO_2$ 在 200 °C 12 h, $UO_3$ 在 100 °C 下 25 min	$UO_2([bet][Tf_2N])_2$	饱和溶解度 15% (质量分数)
$[Bmim][NO_3]$ /浓 $HNO_3$ <sup>[31-32]</sup>	$UO_2$	70 °C		
未干燥的 $[Bmim][Tf_2N]/HNO_3$ <sup>[33]</sup>	$UO_2$	室温, 快速溶解	$UO_2(NO_3)_3^-$	8.3 mmol/L
$[Bmim][Tf_2N]/TBANO_3 + HClO_4$ <sup>[33]</sup>	$UO_2$	室温, 数小时		
$[Bmim]Cl$ /少量 $HNO_3$ <sup>[34]</sup>	$U_3O_8$	80 °C, 45~58 h	$UO_2Cl_4^{2-}$	0.75 nmol
超临界 $CO_2/HNO_3-TBP$ <sup>[35]</sup>	$UO_2, U_3O_8$	50 °C, 40 min	$UO_2(NO_3)_2(TBP)_2$	
$[Bmim][Tf_2N]/$ $TBP(HNO_3)_{1.8}(H_2O)_{0.6}$ <sup>[36]</sup>	$UO_2$	室温	$UO_2(TBP)_2(NO_3)_x$ ( $x=1, 2$ 或 3)	89 g/L
多种离子液体/ $N_2O_4, NO_2$ <sup>[40]</sup>	$UO_2, PuO_2$	45 °C, 1 h 内		10 g/L
$[Bmim]Cl/Cl_2$ <sup>[41]</sup>	$UO_2, UO_3$	80 °C, 1 h	$[Bmim]_2[UO_2Cl_4]$	100~1 000 mg $UO_2/30 g[Bmim]Cl$
$[Bmim][Tf_2N]/[Bmim]Cl + Cl_2$ <sup>[42]</sup>	$UO_2$	室温, 2 h	$[Bmim]_2[UO_2Cl_4]$	230 mg/g
$[Bmim]FeCl_4/[Bmim]Cl$ 、 $[Emim]FeCl_4/[Emim]Cl$ <sup>[43]</sup>	$UO_2$	160 °C, 0.5 h	$[Bmim]_2[UO_2Cl_4]$	497.2 g/L、 629.8 g/L
$[Bdmim]FeCl_4/[Bdmim]Cl$ <sup>[43]</sup>	$UO_2$	160 °C, 1.5 h	$UO_2Cl_4^{2-}$	248.2 g/L
$[Emim]FeCl_4$ 、 $[Bmim]FeCl_4$ 、 $[Bdmim]FeCl_4/DMSO$ <sup>[43]</sup>	$UO_2$	120 °C, 2 h	$UO_2Cl_4^{2-}$	68.5 mg/g, 68.8 mg/g、 57.3 mg/g

表3 不同离子液体溶解  $UO_2$  优缺点小结Table 3 Summary of advantages and disadvantages of different ionic liquids for dissolving  $UO_2$ 

离子液体体系	优点	缺点
含氯铝酸盐的离子液体体系	溶解条件较温和	$UO_2$ 溶解度低, 对空气、水敏感, Al 容易发生水解
含质子酸的离子液体体系	可溶解 $UO_3$ 、部分 $U_3O_8$ 及其他金属氧化物	溶解 $UO_2$ 效率低, 体系含水
含氧化剂的离子液体体系	引入氧化性气体或金属离子可提高 $UO_2$ 溶解效率和溶解选择性	氧化性气体对操作人员的安全造成威胁且可操作性较液体、固体差, 氧化性 $Fe^{3+}$ 等向体系额外引入金属离子

### 3.3 扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS)

扩展 X 射线吸收精细结构谱 (EXAFS), 常用于原位检测溶液中铀的配位层信息, 如配位原子种类、配位数、键长等<sup>[53-56]</sup>。EXAFS 能给出更深入具体的配位层信息, 是研究非晶 (包括液体) 结构的有力手段, 但对光源要求高、普及性低、检测费用高。Billard 等<sup>[33]</sup> 利用 EXAFS 确定含水 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N]/HNO<sub>3</sub> 离子液体体系中溶解铀物种的配位层结构。结果表明, 2 Å (1 Å=0.1 nm) 处的峰为赤道氧的特征峰, 而 2.6 Å 处的峰为硝酸双齿基团的 U-N 相互作用。数据拟合显示存在 3 个与铀酰配位的双齿硝酸根基团, 因此该离子液体体系中铀酰的存在形式为 UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>。Joly 等<sup>[38]</sup> 通过 EXAFS 检测到离子液体 [Bmim][PF<sub>6</sub>] 中少量的可溶性物种 UF<sub>5</sub><sup>-</sup> 是促进 UO<sub>2</sub> 向铀的氟化物转化的重要中间产物。EXAFS 拟合出单独一个主峰, 其最大值为 1.65 Å。通过在 R 空间中用一个氟元素拟合信号, 拟合出 U-F 距离为 2.06 Å, 该结果与其它 U(IV)、U(V) 氟化物的键长相近。此外 X 射线近边吸收光谱 (XANES) 中未出现 U(VI) 信号, 因此确定溶解在体系中铀物种为 UF<sub>5</sub><sup>-</sup>。

### 3.4 质谱

质谱是研究离子液体中铀物种的一种有效手段<sup>[57]</sup>, 具有检出限低、检测速度快等优点, 但配合物裂解方式复杂, 增加了分析谱图难度。本课题组的刘玉鹏等<sup>[50]</sup> 曾采用电喷雾电离-离子阱质谱 (ESI-ITMS) 的方法, 对比了离子液体和乙腈中铀酰与亚甲基二膦酸四乙酯的配合物物种组成。Zarzana 等<sup>[37]</sup> 通过含氟的质子性离子液体溶解 UO<sub>2</sub>, 利用电喷雾电离质谱 (ESI-MS) 和大气压化学电离质谱 (APCI-MS) 检测溶解过程铀物种变化, 质谱结果表明, 新鲜的 UO<sub>2</sub> 溶液中含大量铀氟阴离子 UF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 这说明最初溶解的铀在离子液体溶液中以 +5 价存在。随着溶液的老化, UF<sub>6</sub><sup>-</sup> 离子信号减少。而通过 ATR-FTIR 测量的 U=O 键伸缩振动的强度增加, 表明 UF<sub>6</sub><sup>-</sup> 转化为铀酰。

### 3.5 电化学

电化学方法兼具检测和分离铀的功能, 灵敏度和准确度比较高、仪器设备较简单, 但效率较低、选择性较差、对检测体系导电性和黏度等性质有要求。溶解后离子液体体系中铀物种的电化学行为对铀的分离至关重要, 直接通过电化学沉积回收可以避免高酸度反萃溶液对设备的腐蚀, 同

时大大减少放射性水溶液的产生。已有一些文章<sup>[25, 58]</sup> 总结了铀物种在离子液体中的电化学反应。Joseph 等<sup>[41]</sup> 发现溶解铀氧化物的类型不同, 铀物种的电化学行为有明显差异, 以 UO<sub>2</sub> 为起始物时只观察到一个还原峰且未观察到氧化峰, 以 UO<sub>3</sub> 为起始物时则可以观察到两个还原峰和一个氧化峰。这是由于氯化反应溶解 UO<sub>3</sub> 和 UO<sub>2</sub> 过程中, 在 C<sub>4</sub>mimCl 介质中形成了多种 U(VI)-Cl 配合物, 且与起始氧化物种类有关。Krishna 等<sup>[34]</sup> 在 C<sub>4</sub>mimCl 离子液体中加入少量硝酸溶解 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 后, 通过循环伏安法和计时电位法研究了 [UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 在离子液体介质中的电化学反应。[UO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 在还原电位 -0.8 V (vs Pd) 下经历两次单电子转移还原为 UO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 在溶解液中的扩散系数为 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s。Rao 等<sup>[30]</sup> 发现 [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] 中 U(VI) 被不可逆还原为 U(V), 之后歧化成 U(IV) 和 U(VI)。由于 [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] 的电化学窗口为 2.4 V, 进一步降低还原电压导致 [Hbet][Tf<sub>2</sub>N] 在阴极被还原, 因此无法将 U(V) 进一步还原从而达到分离铀的目的。

## 4 总结与展望

离子液体作为一种新型溶剂, 具有蒸气压低、电化学窗口宽、可修饰等优点。相比于传统有机溶剂体系和熔融盐体系, 离子液体体系在提高 UO<sub>2</sub> 溶解效率和溶解选择性、降低溶解条件要求、提高安全性等方面具有优势, 在溶解氧化铀方面具有一定的发展前景。但离子液体价格更高, 黏度较大, 对环境的影响也需要进一步测评, 离子液体用于溶解 UO<sub>2</sub> 仍处于初步探究阶段, 缺少辐照稳定性等实验探究, 投入工业化生产前仍需要进行大量的研究工作。目前已有几类离子液体用于溶解氧化铀, 如含氯铝酸盐的离子液体体系、含质子酸的离子液体和含氧化剂离子液体溶解铀的氧化物。目前这些体系仍存在一些需克服的因素, 比如:

(1) 体系仍含水或溶解过程中产生水, 如含质子酸离子液体体系; 这会影响溶解过程中对体系酸度的控制, 也会影响后续电化学回收分离铀等;

(2) 一些非氧化性离子液体体系溶解 UO<sub>2</sub> 的效率较低, 比如含羧酸离子液体; U(IV) 的溶解性明显差于 U(VI), 在体系中引入氧化性物质对于溶解 UO<sub>2</sub> 非常重要;

(3) 目前离子液体体系中引入的氧化性物质为气体和金属离子。虽然可以高效溶解  $\text{UO}_2$  并通过加热降压等操作直接从体系排出,但氧化性气体对操作人员的安全造成威胁,且可操作性较液体差;金属基离子液体虽然可以高效溶解并回收  $\text{UO}_2$ ,但向体系中额外引入了金属离子;

(4) 对溶解过程的热力学、动力学过程和机理研究不够透彻,大多数研究仍止步于溶解效果的检测。

鉴于以上这些问题,仍有必要继续开发新的离子液体体系,保证在无水条件下利用更加安全、经济环保的氧化剂来实现  $\text{UO}_2$  的溶解,并进一步加深对溶解机理和溶解过程的理解。

#### 参考文献:

- [1] Paiva A P, Malik P. Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2004, 261(2): 485-496.
- [2] 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(s1): 35-44.
- [3] Leoncini A, Huskens J, Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46 (23): 7229-7273.
- [4] Sun X, Luo H, Dai S. Ionic liquids-based extraction: a promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle[J]. *Chem Rev*, 2012, 112 (4): 2100-2128.
- [5] Mohapatra P K. Actinide ion extraction using room temperature ionic liquids: opportunities and challenges for nuclear fuel cycle applications[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(6): 1730-1747.
- [6] Kolarik Z. Ionic liquids: how far do they extend the potential of solvent extraction of f-elements? [J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2013, 31(1): 24-60.
- [7] Rao P R V, Venkatesan K A, Rout A, et al. Potential applications of room temperature ionic liquids for fission products and actinide separation[J]. *Sep Sci Technol*, 2012, 47(2): 204-222.
- [8] Jones M B, Gaunt A J. Recent developments in synthesis and structural chemistry of nonaqueous actinide complexes[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(2): 1137-1198.
- [9] Villa R, Alvarez E, Porcar R, et al. Ionic liquids as an enabling tool to integrate reaction and separation processes[J]. *Green Chem*, 2019, 21(24): 6527-6544.
- [10] Elorrieta J M, Bonales L J, Rodriguez-Villagra N, et al. A detailed Raman and X-ray study of  $\text{UO}_{2+x}$  oxides and related structure transitions [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(40): 28209-28216.
- [11] Cooper M W D, Murphy S T, Andersson D A. The defect chemistry of  $\text{UO}_{2+x}$  from atomistic simulations[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 504: 251-260.
- [12] Li X, Van den Bossche A, Vander Hoogerstraete T, et al. Ionic liquids with trichloride anions for oxidative dissolution of metals and alloys[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(5): 475-478.
- [13] Kim B K, Lee E J, Kang Y, et al. Application of ionic liquids for metal dissolution and extraction[J]. *J Ind Eng Chem*, 2018, 61: 388-397.
- [14] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(19): 6497-6499.
- [15] Richter J, Ruck M. Dissolution of metal oxides in task-specific ionic liquid[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(51): 29699-29710.
- [16] Wellens S, Vander Hoogerstraete T, Moller C, et al. Dissolution of metal oxides in an acid-saturated ionic liquid solution and investigation of the back-extraction behaviour to the aqueous phase[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 144: 27-33.
- [17] Richter J, Ruck M. Synthesis and dissolution of metal oxides in ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Molecules*, 2020, 25(1): 78.
- [18] Fan F L, Qin Z, Cao S W, et al. Highly efficient and selective dissolution separation of fission products by an ionic liquid [ $\text{Hbet}$ ] [ $\text{Tf}_2\text{N}$ ]: a new approach to spent nuclear fuel recycling[J]. *Inorg Chem*, 2019, 58(1): 603-609.
- [19] Kvashnina K O, Butorin S M, Martin P, et al. Chemical state of complex uranium oxides[J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 111(25): 253002.
- [20] Nockemann P, Thijs B, Pittois S, et al. Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(42): 20978-20992.
- [21] Freudenmann D, Wolf S, Wolff M, et al. Ionic liquids: new perspectives for inorganic synthesis? [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(47): 11050-11060.
- [22] Dong K, Liu X, Dong H, et al. Multiscale studies on ionic liquids[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(10): 6636-6695.
- [23] Lee S G. Functionalized imidazolium salts for task-

- specific ionic liquids and their applications[J]. Chem Commun, 2006(10): 1049-1063.
- [24] Giernoth R. Task-specific ionic liquids[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(16): 2834-2839.
- [25] Venkatesan K A, Jagadeeswara R C, Nagarajan K, et al. Electrochemical behaviour of actinides and fission products in room-temperature ionic liquids[J]. Inter J Electrochem, 2012: 841456.
- [26] 邱凌云,袁立永,谭绪凤,等. 铀在离子液体中的物种及电化学行为研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2014,36(2):65-74.
- [27] Dai S, Shin Y S, Toth L M, et al. Comparative UV-vis studies of uranyl chloride complex in two basic ambient-temperature melt systems: the observation of spectral and thermodynamic variations induced via hydrogen bonding[J]. Inorg Chem, 1997, 36(21): 4900-4902.
- [28] Smolenskii V V, Bove A L, Borodina N P, et al. Behavior of  $\text{UO}_2$  in a room-temperature ionic liquid in the presence of  $\text{AlCl}_3$ [J]. Radiochem, 2004, 46(6): 583-586.
- [29] Nockemann P, Van Deun R, Thijs B, et al. Uranyl complexes of carboxyl-functionalized ionic liquids[J]. Inorg Chem, 2010, 49(7): 3351-3360.
- [30] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Dissolution of uranium oxides and electrochemical behavior of  $\text{U(VI)}$  in task specific ionic liquid[J]. Radiochim Acta, 2008, 96(7): 403-409.
- [31] Bradley A E, Hardacre C, Nieuwenhuyzen M, et al. A structural and electrochemical investigation of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts of the nitratodioxouranate(VI) anions  $\{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\}_2(\mu_4\text{-C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ , and  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$ [J]. Inorg Chem, 2004, 43(8): 2503-2514.
- [32] Bradley A E, Hatter J E, Nieuwenhuyzen M, et al. Precipitation of a dioxouranium(VI) species from a room temperature ionic liquid medium[J]. Inorg Chem, 2002, 41(7): 1692-1694.
- [33] Billard I, Gaillard C, Hennig C. Dissolution of  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_3$  and of some lanthanide oxides in  $\text{BmimTf}_2\text{N}$ : effect of acid and water and formation of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ [J]. Dalton Trans, 2007, 37(37): 4214-4221.
- [34] Krishna G M, Suneesh A S, Kumaresan R, et al. Dissolution of  $\text{U}_3\text{O}_8$  in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and spectroscopic and electrochemical behavior of  $\text{U(VI)}$  in the resultant solution[J]. J Electroanal Chem, 2017, 795: 51-58.
- [35] Tomioka O, Meguro Y, Enokida Y, et al. Dissolution behavior of uranium oxides with supercritical  $\text{CO}_2$  using  $\text{HNO}_3$ -TBP complex as a reactant[J]. J Nucl Sci Technol, 2001, 38(12): 1097-1102.
- [36] Wai C M, Liao Y J, Liao W, et al. Uranium dioxide in ionic liquid with a tri-n-butylphosphate- $\text{HNO}_3$  complex-dissolution and coordination environment[J]. Dalton Trans, 2011, 40(18): 5039-5045.
- [37] Zarzana C A, Groenewold G S, Benson M T, et al. Production of gas-phase uranium fluoroanions via solubilization of uranium oxides in the [1-ethyl-3-methylimidazolium<sup>+</sup>][F(HF)<sub>2,3</sub><sup>-</sup>] ionic liquid[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2018, 29(10): 1963-1970.
- [38] Joly F, Simon P, Trivelli X, et al. Direct conversion of uranium dioxide  $\text{UO}_2$  to uranium tetrafluoride  $\text{UF}_4$  using the fluorinated ionic liquid [Bmim][PF<sub>6</sub>][J]. Dalton Trans, 2020, 49(2): 274-278.
- [39] Freemantle M. Designer solvents; ionic liquids may boost clean technology development[J]. Chem Eng News, 1998, 76(13): 32-37.
- [40] 何辉,张秋月,黄小红. 离子液体中溶解  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  或乏燃料的方法: 中国 CN101252027A[P]. 2008-04-14.
- [41] Joseph B, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Electrowinning of  $\text{UO}_2$  from ionic liquid medium[J]. Sep Sci Technol, 2013, 48(16): 2506-2511.
- [42] Yao A, Qu F, Liu Y, et al. Ionic liquids with polychloride anions as effective oxidants for the dissolution of  $\text{UO}_2$ [J]. Dalton Trans, 2019, 48(43): 16249-16257.
- [43] Yao A, Chu T. Fe-containing ionic liquids as effective and recoverable oxidants for dissolution of  $\text{UO}_2$  in the presence of imidazolium chlorides[J]. Dalton Trans, 2013, 42(23): 8413-8419.
- [44] Yao A, Chu T. Uranium dioxide in  $\text{Fe(III)}$ -containing ionic liquids with DMSO: dissolution, separation, and structural characterization[J]. J Nucl Mater, 2016, 480: 301-309.
- [45] Nockemann P, Servaes K, Van Deun R, et al. Speciation of uranyl complexes in ionic liquids by optical spectroscopy[J]. Inorg Chem, 2007, 46(26): 11335-11344.
- [46] Sornein M O, Cannes C, Le Naour C, et al. Uranyl complexation by chloride ions. formation of a tetrachlorouranium(VI) complex in room temperature ionic liquids [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] and [MeBu<sub>3</sub>N][Tf<sub>2</sub>N][J]. Inorg Chem, 2006, 45(26): 10419-10421.
- [47] Lohrasbi M, Hedayat N, Chuang S S C. In-situ

- infrared study of the synthesis of polyaniline under acid and neutral pH[J]. *Top Catal*, 2014, 57(17-20): 1570-1575.
- [48] Quach D L, Wai C M, Pasilis S P. Characterization of uranyl(VI) nitrate complexes in a room temperature ionic liquid using attenuated total reflection-fourier transform infrared spectrometry[J]. *Inorg Chem*, 2010, 49(18): 8568-8572.
- [49] 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.
- [50] Liu Y, Chu T, Wang X. A 2 : 1 dicationic complex of tetraethyl methylenebisphosphonate with uranyl ion in acetonitrile and ionic liquids[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(2): 848-854.
- [51] Wu X, Liu Y, Hu S, et al. Extraction of uranyl ion into ionic liquid by *N,N,N',N'*-tetrabutylsuccinamide and spectroscopic study of uranyl complex[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 307(1): 161-167.
- [52] Hopkins T A, Berg J M, Costa D A, et al. Spectroscopy of  $\text{UO}_2\text{Cl}_4^{2-}$  in basic aluminum chloride 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Inorg Chem*, 2001, 40(8): 1820-1825.
- [53] Visser A E, Jensen M P, Laszak I, et al. Uranyl coordination environment in hydrophobic ionic liquids: an in situ investigation[J]. *Inorg Chem*, 2003, 42(7): 2197-2199.
- [54] Cocalia V A, Jensen M P, Holbrey J D, et al. Identical extraction behavior and coordination of trivalent or hexavalent f-element cations using ionic liquid and molecular solvents[J]. *Dalton Trans*, 2005(11): 1966-1971.
- [55] Gaillard C, Klimchuk O, Ouadi A, et al. Evidence for the formation of  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4^{2-}$  in an ionic liquid by EXAFS[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(18): 5476-5479.
- [56] Hennig C, Servaes K, Nockemann P, et al. Species distribution and coordination of uranyl chloro complexes in acetonitrile[J]. *Inorg Chem*, 2008, 47(8): 2987-2993.
- [57] Van Stipdonk M, Anbalagan V, Chien W, et al. Elucidation of the collision induced dissociation pathways of water and alcohol coordinated complexes containing the uranyl cation[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2003, 14(11): 1205-1214.
- [58] Qiu L, Yuan L, Tan X, et al. Progress in speciation and electrochemistry behaviors of uranium in ionic liquids[J]. *J Nucl Radiochem*, 2014, 36(2): 65-74.