

高氯酸介质中 ReO_4^- 的电化学行为

于 婷, 张 虎*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: ^{99}Tc 是一种长寿命 ($T_{1/2} = 2.13 \times 10^5 \text{ a}$) 裂变产物核素, 在后处理 PUREX 流程走向复杂, 是乏燃料后处理中十分关注的核素之一。由于 Re 与 Tc 化学行为相似, 因此通常用 Re 作为 Tc 的替代物进行模拟研究。本工作采用循环伏安法、差分脉冲伏安法和计时电位法对 0.5 mol/L HClO_4 介质中 ReO_4^- 的电化学行为进行了研究。研究表明, Re 的电化学表现为多电子转移过程。在 Pt 电极上, Re(VII) 易发生 3 电子转移还原为 Re(IV) 的反应, 同时存在单电子转移逐步还原为 Re(VI) 和 Re(V) 的电化学过程。在还原电位低于 0 V, Pt 电极上的吸附氢 (Pt-H_{ad}) 能够将 Re(IV) 还原到 Re(III) 。在 Au 电极上, Re(VII) 通过多步骤的电子转移逐步还原至 Re(III) , Re(III) 可进一步沉积为金属 Re。

关键词: ReO_4^- ; Tc; HClO_4 ; 电化学; 循环伏安法; 计时电位法

中图分类号: O615.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)02-0200-07

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021064

Electrochemical Behavior of ReO_4^- in Perchloric Acid System

YU Ting, ZHANG Hu*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: ^{99}Tc , a long-lived ($T_{1/2} = 2.13 \times 10^5 \text{ a}$) nuclide, has a complex routing in PUREX process due to its various oxidation in the reprocessing of the spent nuclear fuel which gets special attention. Rhenium is usually used as a simulant to study the chemical behavior of technetium since they have similar chemical behaviors. The electrochemical behavior of ReO_4^- in 0.5 mol/L HClO_4 solution was studied by cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and chronopotentiometry. The result shows that there is a multi-step electron transfer process in the electrochemical reaction of rhenium. Re(VII) is easily reduced to Re(IV) by three-electron transfer on platinum electrode, on which Re(VII) can also be gradually reduced to Re(VI) and Re(V) through single electron transfer. When the reduction potential is lower than 0 V, Pt-H_{ad} is electrochemically formed on the platinum electrode surface and subsequently reduce Re(IV) to Re(III) . In addition, the electrochemical study of rhenium on gold electrode shows that Re(VII) is gradually reduced to Re(III) by multi-step electron transfer and the Re(III) can be further deposited as rhenium.

Key words: ReO_4^- ; Tc; HClO_4 ; electrochemistry; cyclic voltammetry; chronopotentiometry

^{99}Tc 是一种长寿命的放射性核素,半衰期为 2.13×10^5 a,对生物圈具有长期的放射毒性危害。在热堆中 ^{99}Tc 的裂变产额约为6%^[1]。在燃料为33 000 MWd/t、冷却时间为5 a的轻水堆乏燃料中,每吨乏燃料中 ^{99}Tc 的质量为0.86 kg。 ^{99}Tc 在地质处置条件下易迁移^[2],对生态系统构成长期潜在的危害,是乏燃料后处理中重点关注的核素。在水溶液中,锝(Tc)存在-1到+7的九种氧化态,化学性质复杂。在 HNO_3 溶液中,锝离子的稳定性顺序为: $\text{Tc}(\text{VII}) > \text{Tc}(\text{IV}) > \text{Tc}(\text{V}) > \text{Tc}(\text{VI})$ ^[3],其中最稳定的 $\text{Tc}(\text{VII})$ 是以 TcO_4^- 形式存在。在核燃料后处理PUREX流程中,在共去污铀钚共萃取段(1A), TcO_4^- 能够与 Zr^{4+} 、 Pu^{4+} 、 UO_2^{2+} 等金属阳离子配位形成中性分子而被TBP萃取,从而进入到铀钚分离(1B)工艺段。进入到1B中的 TcO_4^- 又可以通过催化反应大量消耗 $\text{U}(\text{IV})$ 、肼等还原剂^[4-5],影响铀钚的分离,因此,研究Tc的催化行为对于PUREX流程中铀钚的分离十分重要,由于Tc价态的多样性,采用电化学方法就成为研究Tc催化行为的有效手段。

在元素周期表中,Tc和铼(Re)均为ⅦB族元素,电子构型分别为 $[\text{Kr}]4d^5 5s^2$ 、 $[\text{Xe}]5d^5 6s^2$,二者在水溶液中的化学性质非常相似,故常用Re模拟研究放射性核素 ^{99}Tc 的化学行为。Re在不同的酸性介质中具有不尽相同的电化学行为。Mazzocchin等^[6]使用Pt电极研究了4 mol/L HClO_4 溶液中 ReO_4^- 的电化学行为,表明在阴极还原时,电极表面形成 $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沉积层的主要原因是Pt电极上的吸附氢(Pt-H_{ad})还原 ReO_4^- ,该沉积层在+0.4 V(vs. SCE, SCE为饱和甘汞电极)时可被电极氧化。Szabó等^[7]的研究认为 ReO_4^- 在1 mol/L HClO_4 中电沉积至金属 $\text{Re}(0)$ 的电位为+50 mV(vs. SHE, SHE为标准氢电极),生成的沉积物 $\text{Re}(0)$ 可将 ClO_4^- 还原至 Cl^- 。

对于硫酸体系,Méndez等^[8]认为在Pt电极上 ReO_4^- 还原为 ReO_2 的电势比析氢反应更正,且 Pt-H_{ad} 能还原 ReO_2 沉积层,生成可溶性的 $\text{Re}(\text{III})$,随后 $\text{Re}(\text{III})$ 歧化生成 Re 和 ReO_2 。Szabó等^[9]指出在硫酸体系中,Re沉积物取决于硫酸的浓度,在稀硫酸(0.1~3 mol/L)中,主要的沉积物是 ReO_2 (0.38 V vs. RHE, RHE为可逆氢电极)和 ReO_3 (0.7 V vs. RHE)以及痕量的 Re_2O_5 (0.45 V vs. RHE);随着硫酸浓度的增加, Re_2O_5

成为主要沉积物;当硫酸浓度大于10 mol/L时,沉积物为 Re_2O_5 (0.58 V vs. RHE)。Schrebler等^[10]研究了0.75 mmol/L HReO_4 +0.1 mmol/L Na_2SO_4 (pH=2)溶液中 $\text{Re}(0)$ 在Au电极上的成核和生长机理,得出金属Re的沉积电位为-0.75 V(vs. SCE)。Shropshire等^[11]发现 ReO_4^- 的电沉积产物为红色的 ReO_3 ,Pt电极对 ReO_3 歧化为 ReO_2 和 ReO_4^- 的反应起到催化作用。

综上所述, ReO_4^- 在酸性溶液中的电化学行为十分复杂。PUREX流程中主要是 HNO_3 环境,但是由于 HNO_3 具有很强的氧化性和一定的配位性,会对Re的电化学行为研究带来干扰,因此本工作选择 HClO_4 作为研究体系的介质,采用电化学方法研究 ReO_4^- 的电化学行为,并对 ReO_4^- 的还原历程进行合理推测。研究结果对于理解Tc的化学反应机理具有一定参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\omega = 70\% \sim 72\%$ 高氯酸,分析纯,国药集团; Re_2O_7 (纯度 $\geq 99\%$)、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (纯度 $\geq 99.5\%$)、 NaCl (纯度99.8%),麦克林公司。

GB204分析天平,精度 10^{-4} g,梅特勒公司;CHI-760E电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

1.2 实验方法

定量称取 Re_2O_7 固体溶解于高氯酸溶液中配成高铼酸溶液($\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HReO}_4$)。

采用CHI-760E电化学工作站进行电化学测试。电化学实验均在室温下进行,每次实验前首先进行电极预处理:取0.3 μm 的氧化铝抛光粉于麂皮上,滴加少量去离子水进行抛光,再在超纯水中超声清洗干净。

实验均采用三电极系统:工作电极为纯度 $\geq 99.95\%$ 的铂片电极(5 mm \times 5 mm)或纯度为99.999%的金盘电极($\phi = 3$ mm),对电极为铂网电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。实验测量的电位值均为相对于参比电极。

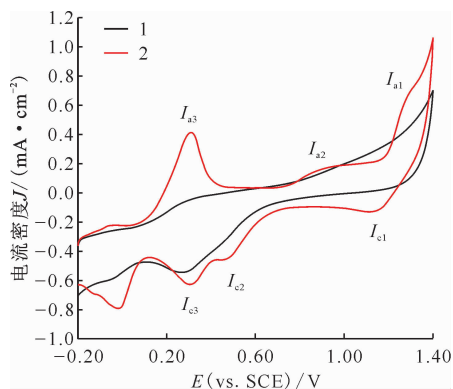
循环伏安测试:由于Re在酸性介质中的稳定氧化态为 $\text{Re}(\text{VII})$ 和 $\text{Re}(\text{IV})$,而 $\text{Re}(\text{V})$ 、 $\text{Re}(\text{VI})$ 是它的不稳定氧化态,为了能够在实验过程中观察到Re的中间价态,实验前对溶液进行多次循环扫描(扫描范围-0.20~+1.40 V)的预处理,待

循环伏安曲线上出现中间价态 Re 的峰电流时,进行单次循环伏安扫描测试并记录数据。

2 结果与讨论

2.1 ReO_4^- 在 Pt 电极上的电化学行为

对 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液进行循环伏安扫描测试(-0.20~+1.40 V, 扫描速率(ν)0.10 V/s),结果示于图 1。如图 1 所示,未经过预处理的初始溶液进行循环伏安扫描得到的曲线 1 上仅出现了电流峰 I_{c3} 和 I_{a3} ;经过预处理后进行循环伏安扫描得到的曲线 2 上除了有 I_{c3} (+0.32 V, vs. SCE) 和 I_{a3} 峰以外,又出现了 I_{c1} (+1.10 V)、 I_{c2} (+0.45 V)、 I_{a1} 及 I_{a2} 峰。显然,溶液处于初始状态时,Re 仅以 ReO_4^- 的形式存在,因此,在 +0.32 V 处的 I_{c3} 峰应为 ReO_4^- 还原至 Re(IV) 的还原峰电流。实验发现,随着预处理循环次数的增加,氧化峰电流 I_{a3} 逐渐增强,这是由于 0 V 时在 Pt 电极上发生 $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}\cdot$ 的电化学反应,Pt 对生成的氢原子具有很强的吸附活性,Pt 电极上的吸附氢 Pt-H_{ad} 能够将 Re(IV) 还原到 Re(III) 。在正向扫描时, Re(III) 又被氧化到 Re(IV) ,故 I_{a3} 峰为 Re(III) 的氧化峰电流。实验结果与 Mazzocchin 等^[6] 和 Méndez 等^[8] 的研究一致。在整个实验过程中未观察到明显的电沉积。



起始电位 -0.20 V, 扫描范围 -0.20~+1.40 V, 扫描速率 0.10 V/s

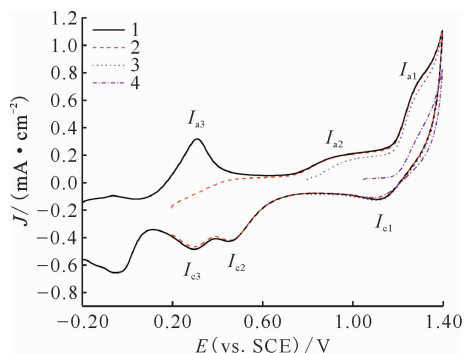
1——未经过预处理,2——经过预处理

图 1 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 在 Pt 电极上的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ on Pt electrode

图 1 曲线 2 上出现的 I_{a1} 、 I_{c1} 及 I_{a2} 、 I_{c2} 电流峰,推测应为 Re 的中间氧化态。为进一步判断

ReO_4^- 在 Pt 电极上的电化学行为,在扫描范围 -0.20~1.40 V、扫描速率为 0.10 V/s 的条件下,分别设置起始电位为 -0.20、+0.20、+0.80、+1.05 V,最大电位均为 +1.40 V,测定不同起始电位下 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液的循环伏安曲线,结果示于图 2。



4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液, 扫描速率 0.10 V/s, 工作电极 Pt 片电极
起始电位, V: 1——-0.20, 2——+0.20,
3——+0.80, 4——+1.05

图 2 不同起始电位下的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of different initial potential

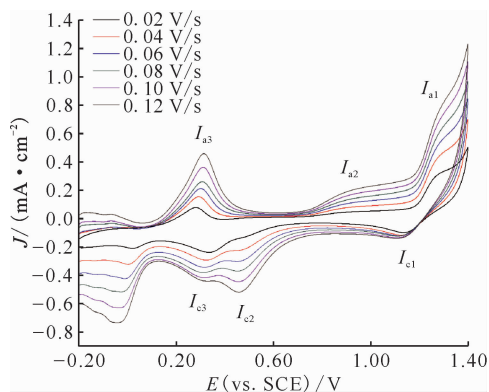
对比图 2 中的曲线 1 和曲线 2,可以看出,在起始电位为 -0.20 V 时出现的氧化电流峰 I_{a3} ,当起始电位设为 +0.20 V 时消失,而其他峰基本不变。这是由于起始电位值 +0.20 V 高于 Pt 电极上的析氢电位,此时 Pt 电极上不发生氢的电解还原,因此, Re(IV) 不会被吸附氢还原为 Re(III) ,故在曲线 2 的正向扫描时没有 Re(III) 的氧化峰。当起始电位为 +0.80 V 时,此时电位未达到 Re(IV) 的还原电位,因而曲线 3 中出现的 I_{c1} 、 I_{a1} 及 I_{a2} 峰不受影响,说明在 +0.80 V 时 ReO_4^- 还原产物应为 Re(V) 或 Re(VI) ,即: I_{c1} 为 $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(V, VI)}$ 的还原峰电流, I_{a1} 及 I_{a2} 为 $\text{Re(V, VI)} \rightarrow \text{Re(VII)}$ 的氧化峰电流。当起始电位为 +1.05 V 时,在曲线 4 中只出现 $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(V, VI)}$ 的还原峰电流 I_{c1} ,但是基本观察不到氧化电流峰 I_{a1} ,表明在大于 +1.05 V 时,电极表面的 Re 主要以高价态的形式存在,无法被继续氧化。

改变不同的扫描速率得到图 3 所示的 CV 曲线,其中 I_{c2} 和 I_{a2} 的电化学参数列于表 1, I_{c1} 和 I_{a1} 的电化学参数列于表 2。正向扫描过程中,由表 1 数据可知,随着扫描速率增大,氧化峰电势 E_{a2} 逐渐增大,表明氧化电流峰 I_{a2} 具有不可逆特征,由

峰电势与半峰电势差值的绝对值 $|E_{a2} - E_{a2/2}| = 47.7/\alpha n(\text{mV})$, 计算得到 $\alpha n = 0.55$, 其中 α 是传递系数, 对于大多数体系, α 值在 $0.3 \sim 0.7$ 之间, 在没有确切测量时通常可近似为 0.5 ^[12], 故计算得到转移电子数 n 为 1.1 , 因此, 推测电流峰 I_{a2} 处发生的反应为 $\text{Re(IV)} - e^- \rightarrow \text{Re(V)}$ 。对于氧化电流峰 I_{a1} , 随着扫描速率由 0.02 V/s 增大至 0.12 V/s , I_{a1} 与 $v^{1/2}$ 呈线性关系, 由表2可知, 氧化峰电势 E_{a1} 保持 $(1.291 \pm 0.004) \text{ V}$ 不变, 其峰电势与半峰电势之差 $|E_{a1} - E_{a1/2}|$ 的平均值为 58 mV , 接近可逆波的电势差值 $|E_{a1} - E_{a1/2}| = 56.5/n(\text{mV})$ 。因此, I_{a1} 峰具有可逆波的特征, 故对应的反应为 Re(VI) 氧化为 Re(VII) 。

在负向扫描时, 由表2数据可见, 还原电流峰 I_{c1} 同样具有可逆反应特征, 其 $|E_{c1} - E_{c1/2}| = 77 \text{ mV}$, 计算得到转移电子数 n 为 0.73 , 故 I_{c1} 峰可能为 Re(VII) 还原至 Re(VI) ^[9]。对于 I_{c2} 峰, 根据不可逆

反应特征, 计算得到转移电子数 n 为 0.70 , 因此, 发生的反应为 Re(VI) 还原至 Re(V) 。



4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液;
起始电位 -0.20 V , 扫描范围 $-0.20 \sim +1.40 \text{ V}$,
工作电极 Pt 片电极

图3 不同扫描速率下的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of different scan rates

表1 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液在 Pt 电极上的 I_{e2} 、 I_{a2} 循环伏安参数

Table 1 Data for I_{e2} , I_{a2} cyclic voltammetry of 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ solution on Pt electrode

$v/(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	E_{a2}/V	$E_{a2/2}/\text{V}$	$I_{a2}/\mu\text{A}$	$(E_{a2} - E_{a2/2})/\text{V}$	E_{e2}/V	$E_{e2/2}/\text{V}$	$I_{e2}/\mu\text{A}$	$(E_{e2/2} - E_{e2})/\text{V}$
0.02	0.890	0.811	6.702	0.079	0.492	0.641	-31.450	0.149
0.04	0.890	0.811	12.050	0.079	0.468	0.590	-56.100	0.122
0.06	0.895	0.819	14.250	0.076	0.447	0.589	-76.200	0.142
0.08	0.897	0.818	19.110	0.079	0.452	0.588	-93.300	0.136
0.10	0.945	0.837	20.580	0.108	0.462	0.591	-111.700	0.129
0.12	0.917	0.818	30.620	0.099	0.447	0.592	-130.000	0.145

表2 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液在 Pt 电极上的 I_{c1} 、 I_{a1} 循环伏安参数

Table 2 Data for I_{c1} , I_{a1} cyclic voltammetry of 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ solution on Pt electrode

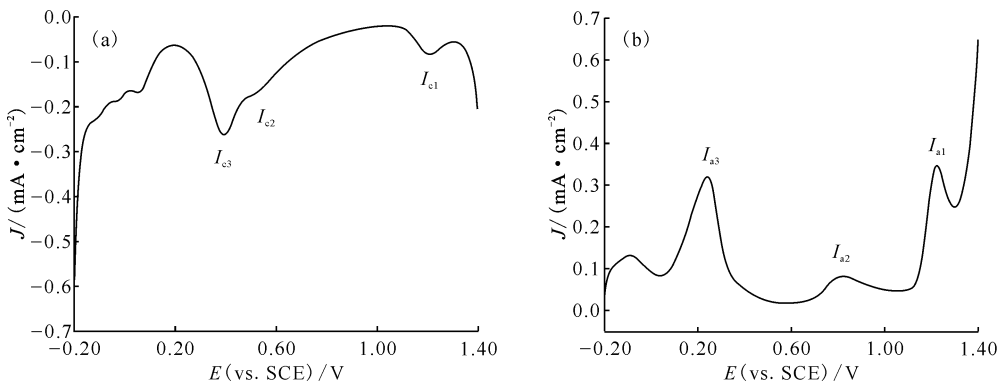
$v/(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	E_{a1}/V	$E_{a1/2}/\text{V}$	$I_{a1}/\mu\text{A}$	$(E_{a1} - E_{a1/2})/\text{V}$	E_{c1}/V	$E_{c1/2}/\text{V}$	$I_{c1}/\mu\text{A}$	$(E_{c1/2} - E_{c1})/\text{V}$
0.02	1.287	1.229	80.16	0.058	1.131	1.194	-25.30	0.063
0.04	1.292	1.233	113.12	0.059	1.113	1.190	-29.70	0.077
0.06	1.290	1.233	120.50	0.057	1.109	1.187	-30.00	0.078
0.08	1.292	1.235	141.80	0.057	1.108	1.184	-31.70	0.076
0.10	1.290	1.235	163.80	0.055	1.107	1.184	-34.30	0.077
0.12	1.298	1.237	192.40	0.061	1.108	1.185	-35.70	0.077

为了进一步验证上述循环伏安曲线结果, 对 $4.0 \text{ mmol/L ReO}_4^- + 0.50 \text{ mol/L HClO}_4$ 溶液进行了差分脉冲伏安(DPV)测试, 设置脉冲幅度为 0.05 V , 脉冲宽度为 0.05 s , 周期为 0.5 s , 电位范围为 $-0.20 \sim +1.40 \text{ V}$, 得到图4所示曲线。其

中图4(a)曲线的起始电位为 $+1.40 \text{ V}$, 出现三个还原峰电流 I_{c1} 、 I_{c2} 和 I_{c3} , 对应的峰电位分别为 $+1.204 \text{ V}$ 、 $+0.530 \text{ V}$ 和 $+0.392 \text{ V}$, 对应的电化学还原反应分别是 $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(VI)}$ 、 $\text{Re(VI)} \rightarrow \text{Re(V)}$ 、 $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(IV)}$, 其中 I_{c1} 和 I_{c2} 峰电流

相对较弱,而 I_{c3} 峰电流相对更强,说明 ReO_4^- 更容易被还原为 Re(IV) 。图 4(b) 的起始电位为 -0.20 V , 表示的是 Re 的电化学氧化过程, 出现三个氧化峰电流 I_{a1} 、 I_{a2} 和 I_{a3} , 对应的峰电位分别为 $+1.227\text{ V}$ 、 $+0.820\text{ V}$ 和 $+0.240\text{ V}$, 分别对应的反应是 $\text{Re(III)} \rightarrow \text{Re(IV)}$ 、 $\text{Re(IV)} \rightarrow \text{Re(V)}$ 、 $\text{Re(VI)} \rightarrow \text{Re(VII)}$, 其中 I_{a2} 峰电流较弱, 而 I_{a1} 和 I_{a3} 峰电流相对更强, 说明 I_{a1} 和 I_{a3} 对应的反应更容易发生。差分脉冲伏安法测

量的峰电位值与循环伏安法的测试结果对比列于表 3, 其中循环伏安峰电位值为表 1 及表 2 中不同扫描速率下的电位平均值。实验结果表明差分脉冲伏安法的峰电位与图 1 中循环伏安法的测试结果相一致。需要说明的是, 由于差分脉冲伏安法的电势波形是线性增加的电压与恒定振幅的矩形脉冲的叠加, 故测量得到的峰电位值与循环伏安法所得的结果不能完全吻合。



工作电极 Pt 片电极

(a)—— $+1.40\text{ V} \rightarrow -0.20\text{ V}$, (b)—— $-0.20\text{ V} \rightarrow +1.40\text{ V}$

图 4 $4.0\text{ mmol/L ReO}_4^- + 0.50\text{ mol/L HClO}_4$ 的差分脉冲伏安曲线

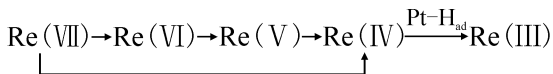
Fig. 4 Different pulse voltammetry curves of $4.0\text{ mmol/L ReO}_4^- + 0.50\text{ mol/L HClO}_4$

表 3 循环伏安法与差分脉冲伏安法峰电位值的对比

Table 3 Comparison of peak potential for cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry

测量方法	E_{a1}/V	E_{a2}/V	E_{a3}/V	E_{c1}/V	E_{c2}/V	E_{c3}/V
循环伏安法	1.292	0.906	0.299	1.113	0.461	0.317
差分脉冲伏安法	1.227	0.820	0.240	1.204	0.530	0.392

由此推测 HClO_4 介质中 ReO_4^- 在 Pt 电极上的电化学还原历程如下:



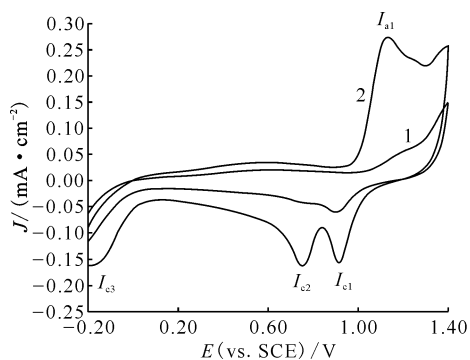
2.2 ReO_4^- 在 Au 电极上的电化学行为

以 Au 电极为工作电极, 在与图 1 相同的实验条件下得到 $4.0\text{ mmol/L ReO}_4^- + 0.50\text{ mol/L HClO}_4$ 溶液的循环伏安曲线, 结果示于图 5。在图 5 曲线 1 中出现了还原峰电流 I_{c1} 、 I_{c2} 以及氧化峰电流 I_{a1} 。图 5 曲线 2 中氧化峰电流 I_{a1} 明显增强和变宽, 同时在 -0.17 V 处出现明显的还原峰电流 I_{c3} 。图 5 表明, ReO_4^- 在 Au 电极上的电化学还原过程同样经历了多电子转移, 在 $+0.92\text{ V}$ 处的 I_{c1} 峰应为 Re(VII) 还原生成 Re(VI) 的反应;

在 $+0.74\text{ V}$ 处的 I_{c2} 峰发生了生成 Re(IV, III) 的还原反应; I_{c3} 峰为 Re(IV, III) 的电化学还原, 同时形成沉积物。随着覆盖在 Au 电极表面上的沉积物逐渐增多, 图 5 曲线 2 上的 I_{a1} 峰明显增大^[7]。

为进一步判断 ReO_4^- 在 Au 电极上的电化学行为, 在阴极电流为 $6\text{ }\mu\text{A}$ 下进行计时电位法研究, 结果示于图 6。与通常的计时电位曲线不同, 在 ReO_4^- 的计时电位曲线中, 随着时间的增加, 电位并非呈现阶梯下降趋势, 而是先快速下降然后上升并保持长时间稳定。说明在阴极还原过程中可能发生下列反应: $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(IV)}$, $\text{Re(IV)} + \text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(VI, V)}$, $\text{Re(VI, V)} \rightarrow \text{Re(IV)}$ 。在实验结束后, 在 Au 电极表面上发现覆盖有沉积物, 重复实验, 发现该沉积层分别呈现黑灰色、红

色和蓝黑色。在 Re 的氧化物中, ReO_3 为红色, ReO_2 为深褐色, Re 为黑灰色, 故推测生成的黑灰色沉积可能为 ReO_2 或 Re, 红色为 ReO_3 , 蓝黑色为 Re(V) [11,13]。本实验和相关文献 [13-14] 的研究结果均表明 Re 的电沉积物与 Re 所处的氧化态有关, 而电极上施加的电势和所采用的介质均会影响到 Re 的氧化态, 考虑到 Re 具有多种氧化态形式, 因此, Re 电沉积物的形成及其结构特征十分复杂。对 Au 电极上 Re 电沉积物的表征将在后续实验中进行。

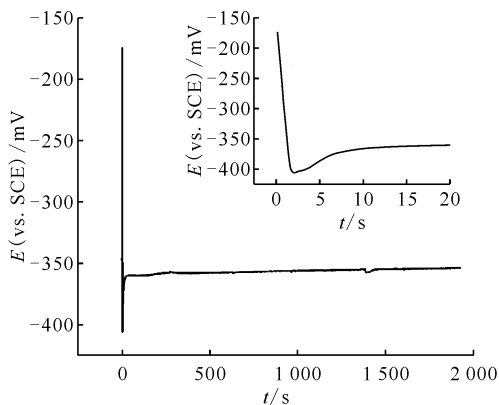


起始电位 -0.20 V, 扫描范围 $-0.20 \sim +1.40$ V,
扫描速率 0.10 V/s

1——未经过预处理, 2——经过预处理

图 5 4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50$ mol/L HClO_4 溶液在 Au 电极上的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of 4.0 mmol/L ReO_4^- in 0.50 mol/L HClO_4 on Au electrode

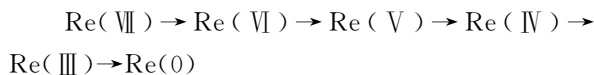


4.0 mmol/L $\text{ReO}_4^- + 0.50$ mol/L HClO_4 溶液,
阴极电流 $6 \mu\text{A}$, 工作电极 Au 电极

图 6 计时电位曲线

Fig. 6 Chronopotentiometric curves

对 ReO_4^- 在 Au 电极上的电化学还原历程推测如下:



3 结 论

由于 Re 与 Tc 的化学性质相似, 研究 Re 的电化学行为有助于理解 PUREX 流程中 Tc 的催化反应机理。本工作采用循环伏安法和计时电位法研究了 HClO_4 介质中 ReO_4^- 的电化学行为。在 Pt 电极的循环伏安曲线上出现了 3 个还原峰电流 I_{c1} ($+1.10$ V)、 I_{c2} ($+0.45$ V)、 I_{c3} ($+0.32$ V), 对应的电化学反应分别为 $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(VI)}$ 、 $\text{Re(VI)} \rightarrow \text{Re(V)}$ 、 $\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(IV)}$, 在低于 0 V 时, Pt 电极上的吸附氢将 Re(IV) 还原至 Re(III) 。与 Pt 电极材料的性质不同, 在 Au 电极上不会发生氢的吸附, 因此, ReO_4^- 不会被 $\text{H}\cdot$ 还原到 Re(III) , 而是通过电化学还原到不同的氧化态, 形成不同的电沉积物, 可能为 ReO_2 或 Re (黑灰色)、 ReO_3 (红色) 和 Re(V) (蓝黑色)。Re 的化学反应历程存在多步骤的电子转移, 生成 Re(VI) 、 Re(V) 、 Re(IV) 和 Re(III) 等产物, Re(Tc) 不同价态之间的转化使得 Re(Tc) 呈现催化的特性, 对 PUREX 流程来说可以大量消耗 U(IV) 、肼和羟胺等还原剂, 影响铀钚的分离。

参考文献:

- [1] Darab J G, Smith P A. Chemistry of technetium and rhenium species during low-level radioactive waste vitrification[J]. Chem Mater, 1996, 8: 1004-1021.
- [2] Childs B C. Volatile technetium oxides: implications for nuclear waste vitrification[M]. Las Vegas, USA: University of Nevada, 2017.
- [3] 贾永芬, 王方定, 张不禄. 锝的氧化还原行为[M]//中国原子能科学研究院年报. 北京: 中国原子能出版社, 1995: 148-149.
- [4] 江浩, 朱国辉. Purex 流程中 Tc 的走向及其影响因素的研究[J]. 原子能科学技术, 1995, 23(3): 193-200.
- [5] 田保生, 孙玉珍, 欧阳应根. 锝在 Purex 流程共去污段 (1A 槽) 的走向[J]. 原子能科学技术, 2001, 29(S1): 15-21.
- [6] Mazzocchin G A, Magno F, Bontempelli G. Reduction of aqueous rhenate(VII) at a platinum electrode[J]. Inorg Chim Acta, 1975, 13(1): 209-212.
- [7] Szabó S, Bakos I. Electrodeposition of rhenium species onto a gold surface in sulfuric acid media[J]. J

- Solid State Electrochem, 2004, 8(3): 190-194.
- [8] Méndez E, Cerdá M F, Luna A M C, et al. Electrochemical behavior of aqueous acid perrhenate-containing solutions on noble metals: critical review and new experimental evidence[J]. J Colloid Interf, 2003, 263(1): 119-132.
- [9] Szabó S, Bakos I. Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid[J]. J Electroanal Chem, 2000, 492(2): 103-111.
- [10] Schrebler R, Cury P, Orellana M, et al. Electrochemical and nanoelectron gravimetric studies of the nucleation and growth mechanisms of rhenium on polycrystalline gold electrode[J]. Electrochem Acta, 2002, 46(28): 4309-4318.
- [11] Shropshire J A. Electrochemical reduction of perrhenate in sulfuric acid solution[J]. Electroanal Chem, 1968, 16: 275.
- [12] [美]巴德(Bard A. J.), [美]福克纳(Faulkner L. R.). 电化学方法:原理和应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:66-67.
- [13] Wehner P, Hindman J C. Electrolytic reduction of perrhenate II: studies in sulfuric acid[J]. J Am Chem Soc, 1953, 75(12): 2873-2877.
- [14] Schrebler R, Cury P, Suárez C, et al. Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Thin Solid Films, 2005, 483: 50-59.