

离子液体中电沉积锕系元素的研究现状

刘坤琳, 李叶凡, 曹 智

中核四 0 四科学技术研究院, 甘肃 嘉峪关 735100

摘要:在核燃料的干法后处理中, 高温熔融盐具有腐蚀性强、能耗大等优点, 而离子液体作为一种低温熔融有机盐, 具有熔点低、离子电导率高、电化学窗口宽等优点, 被用于回收核燃料中的锕系元素。介绍了离子液体组成、分类及特点, 综述了锕系元素(钍、铀、镎、钚、镅)在第一代和第二代离子液体中的电化学行为, 总结了离子液体中电沉积锕系元素存在的问题, 并展望了该领域重点研究方向。

关键词:锕系元素; 离子液体; 电化学沉积; 电化学行为

中图分类号: TQ133.3 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2022)04-0412-09

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2022004

Research Status of Electrodeposition of Actinides in Ionic Liquids

LIU Kun-lin, LI Ye-fan, CAO Zhi

China Nuclear 404 Institute of Science and Technology, Jiayuguan 735100, China

Abstract: In the pyroprocessing of nuclear fuel, high-temperature molten salt has the disadvantages of strong corrosiveness and high energy consumption, while ionic liquid, as a low-temperature molten organic salt, has the advantages of low melting point, high ionic conductivity, wide electrochemical window, etc., and is used to recover actinides in nuclear fuel. The composition, classification and characteristics of ionic liquids are introduced, the electrochemical behaviors of actinides (thorium, uranium, neptunium, plutonium, americium) in the first and second generation ionic liquids are reviewed, the existing problems in the electrodeposition of actinides in ionic liquids are summarized, and the key research directions in this field are prospected.

Key words: actinides; ionic liquids; electrodeposition; electrochemical behavior

世界范围内有大约 450 个核反应堆, 提供全球大约 11% 的电力, 反应堆核裂变过程中不产生温室气体, 被认为是一种缓解气候变暖的有力方案^[1]。然而, 这些核反应堆每年会产生成千上万吨乏燃料, 为了实现核能的可持续发展, 必须对这些乏燃料进行循环再利用。目前, 乏燃料后处理主要分为湿法和干法两种。前者的经典成熟工艺

为 PUREX 工艺, 采用无机酸将乏燃料中的锕系氧化物进行溶解, 然后采用含磷有机萃取剂将锕系金属离子萃取到有机相中, 经洗涤、反萃、纯化、转化得到锕系氧化物。干法后处理主要分为: 氟化物挥发法^[2]和熔盐电解法^[3-5]。熔盐电解法又可以分为三类: (1) 电解沉积, 在氧化物电解提取过程中, 锕系氧化物以氯酰配位阳离子(或氯氧化

物)的形式溶解在碱金属或碱土金属卤化物中,然后以氧化物的形式电沉积铜系元素;(2) 电解精炼,该工艺最初是为金属燃料开发的,将乏燃料溶解在熔融的碱金属氯化物介质中(通常以金属为阳极,采用牺牲阳极的方式将金属转化为金属离子),然后选择性电沉积铜系元素;(3) 电解还原,在熔融 LiCl 或 CaCl₂ 介质中,通过 Li 或 Ca 在铜系氧化物上的初始沉积,将铜系氧化物直接电化学还原为相应金属。上述传统方法存在许多缺点,例如:湿法后处理工艺流程长,存在核临界安全风险,并产生大量高、中、低水相放射性废物;以碱金属或碱土金属卤化物为电解质的干法后处理需高温操作(工艺温度为 773 K 或更高)、能耗高、熔盐介质腐蚀性强。近些年来,为了解决上述方法存在的问题,研究人员以低温有机熔融盐(即离子液体)为电解质,采用电沉积的方式对乏燃料中的铜系元素进行回收^[6-8]。

1 离子液体

1.1 离子液体的组成

离子液体是一种由有机阳离子与无机阴离子或有机阴离子组成、温度低于 100 °C 下为液体的低温熔融盐^[9]。有机阳离子主要包括吡啶类阳离子、咪唑类阳离子、吡咯类阳离子、季铵盐类阳离

子、季磷盐类阳离子等,阳离子类型示于图 1。阴离子主要包括硝酸根、卤素阴离子、含氟类阴离子以及含羧酸根阴离子等,阴离子类型示于图 2。

1.2 离子液体的分类

根据离子液体对水和空气的敏感程度,将离子液体分为第一代离子液体和第二代离子液体。前者起源于 1951 年,由卤化烷基阳离子与氯铝酸盐构成。Jagadeeswara 等^[10]合成并报道了第一个由乙基吡啶溴化物和 AlCl₄⁻ 组成的氯铝酸盐类离子液体,该类离子液体对水或空气比较敏感、容易分解变质。后者由有机阳离子和有机阴离子组成,该类离子液体在水或空气中比较稳定。1992 年,Wilkes 等^[11]首次制备出了对水或空气稳定的离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM]BF₄)和 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM]PF₆)。离子液体具有熔点低、饱和蒸气压低、热稳定性高、离子电导率高和电化学窗口宽的优点,广泛用于金属的电沉积。本文重点讨论铜系元素在离子液体中的电化学沉积行为。

2 离子液体中电沉积铜系元素

2.1 铜系元素在第一代离子液体中的电沉积

1) 铀沉积

在酸性 1-丁基吡啶氯铝酸([BuPy]Cl 和 AlCl₃)

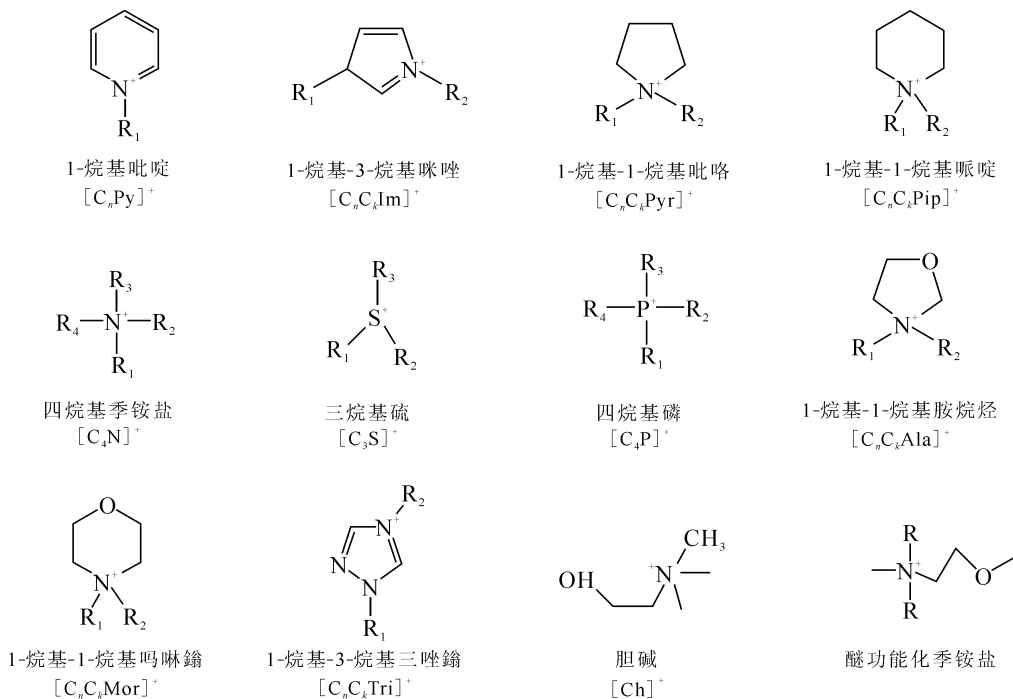


图 1 离子液体的阳离子类型

Fig. 1 Cation types of ionic liquids

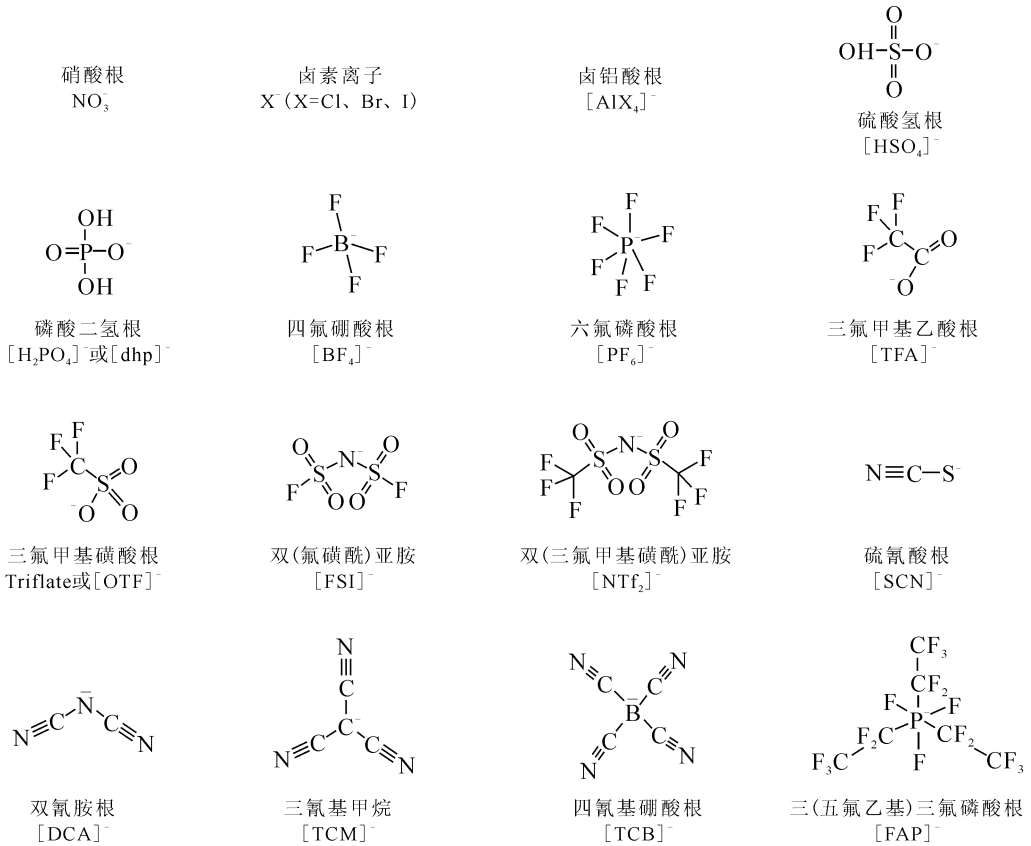
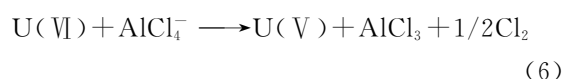
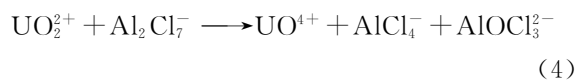
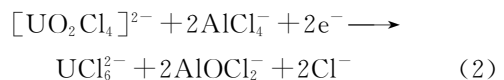
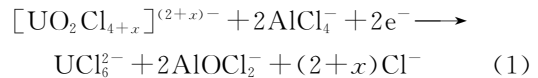


图2 离子液体的阴离子类型

Fig. 2 Anion types of ionic liquids

摩尔比为 1 : 2 离子液体中, $\text{U}(\text{III})$ 以 U^{3+} 形式存在, $\text{U}(\text{IV})$ 以 $\text{UCl}_x^{(4-x)+}$ ($1 \leq x \leq 3$) 形式存在, $\text{U}(\text{IV})/\text{U}(\text{III})$ 电极电位是离子液体酸度的函数, 在玻碳电极上, $\text{U}(\text{IV})$ 还原为 $\text{U}(\text{III})$ 的反应为不可逆反应^[12-13]。在碱性氯铝酸 ($[\text{BuPy}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$) 离子液体中, $\text{U}(\text{VI})$ 以 $[\text{UO}_2\text{Cl}_{4+x}]^{(2+x)-}$ ($0 \leq x \leq 2$) 的形式存在, 经过一步不可逆的两电子反应, 转为 UCl_6^{2-} , 相对于 Al 参比电极, 其还原电位为 -0.80 V (式(1)), 由此可见 $\text{U}(\text{IV})$ 在酸性和碱性液体中存在形式是不一样的。由于 $[\text{BuPy}]^+$ 的不稳定, 在碱性溶液中, $\text{U}(\text{IV})$ 不能被还原为 $\text{U}(\text{III})$ ^[14]。然而, 在碱性 1-乙基-3-甲基咪唑氯铝酸 ($[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$) 离子液体中, 由于 $[\text{EMIM}]^+$ 比 $[\text{BuPy}]^+$ 稳定, UO_2^{2+} 可以被还原为 $\text{U}(\text{III})$ (式(2)和(3)), 电极反应 $\text{U}(\text{VI})/\text{U}(\text{IV})$ 与 $\text{U}(\text{IV})/\text{U}(\text{III})$ 相对于 Al 参比电极的还原电位分别为 -0.66 V 和 -1.37 V ^[15-16]。Anderson 等^[17] 研究了 UO_2^{2+} 在酸性 $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 离子液体中的电化学行为, 研究表明 $\text{U}(\text{VI})$ 在 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- 的作用下逐渐还原为 $\text{U}(\text{V})$ (式(4)–

(6)), $\text{U}(\text{VI})$ 经三步还原后变成 $\text{U}(\text{III})$, 其还原电位分别为 1.3 、 1.0 V 和 0.5 V (相对于 Al 参比电极)。同时, Deetlefs 等^[18] 研究表明: 在碱性咪唑型溴铝酸离子液体中, UO_2^{2+} 先被还原为 $\text{U}(\text{IV})$, 其还原电位为 -0.62 V (相对于 Al 参比电极); $\text{U}(\text{IV})$ 再被还原为 $\text{U}(\text{III})$, 其还原电位为 -1.13 V (相对于 Al 参比电极)。



因此, 在卤铝酸离子液体中, 高价铀离子常与卤离子以配合物的形式存在, $\text{U}(\text{VI})$ 的还原产物

与离子液体的种类、离子液体的酸碱度相关,且高价铀不能直接被还原为金属单质,从 U(VI)到 U(V)也可能经历多步转化反应。

2) 铈沉积

Schoebrechts 等^[19]研究了铈在 [BuPy]Cl-AlCl₃ 离子液体中的电化学行为,在碱性 [BuPy]Cl-AlCl₃ 溶液中, Np(III) 和 Np(IV) 分别以 NpCl₆³⁻ 和 NpCl₆²⁻ 形式存在,在酸性 [BuPy]Cl-AlCl₃ 溶液中 Np(III) 和 Np(IV) 分别以溶剂化 Np³⁺ 和 NpCl_x^{(4-x)-} (1 ≤ x ≤ 3) 形式存在,表明酸性离子液体不利于铈的溶解。无论在酸性条件还是碱性条件下, Np(IV) 在玻碳电极上均能被还原成 Np(III),且该反应为不可逆反应。因铈及超铈元素的放射性强,关于铈及超铈元素在第一代离子液体中的电沉积研究,相关文献比较少。

综上所述,卤铝酸基离子液体仅适用于 An(VI) 与 An(III) 之间的转化,不能将 An(III) 还原为 An(0),其原因为卤铝酸离子液体的电化学窗口较窄且阴极稳定性较差。

2.2 锕系元素在第二代离子液体中的电沉积

1) 钍沉积

在 293 K 时, Bhatt 等^[20]研究了 [Th(NTf₂)₄-(HNTf₂)]·2H₂O 在三甲基-丁基季铵盐双(三氟甲基磺酰)亚胺 ([Me₃N_nBu][NTf₂]) 离子液体中的电化学行为,当阴极电位相对于氧化还原参比电极二茂铁阳离子/二茂铁 (Fc⁺/Fc) 为 -2.20 V (或相对于标准氢电极为 -1.80 V) 时, Th(IV) 通过一步法转化为 Th, 而钍金属与空气接触后转化为 ThO₂。作者将此还原过程与钍在 LiCl-KCl 熔盐体系 (400 °C 时) 还原过程进行比较,得出在离子液体中该还原过程比在熔盐体系中更容易发生的结论。

2) 铀沉积

在铀的电沉积过程中,铀氧化物 (UO₂、UO₃、U₃O₈) 在活泼金属作用下可以直接进行电化学还原,也可以采用氧化剂 (HNO₃、Cl₂、F₂ 等) 将其转化为可溶于离子液体的 U(VI) 化合物或者 U(IV) 化合物,然后进行电沉积,得到铀金属或者 UO₂。

(1) 铀氧化物直接电化学还原

Joseph 等^[21]在 1-甲基丙基哌啶双(三氟甲基磺酰)亚胺 ([MPPI][NTf₂]) 离子液体中,采用锂辅助、恒电位还原 U₃O₈。作者采用循环伏安法和计时电位法研究 Li⁺ 在不锈钢电极上的电沉积行为,随后将 Li⁺ 还原成了金属 Li,然后将 Li 沉

积到不锈钢篮子中的 U₃O₈ 表面,最终 U₃O₈ 被还原成了 UO₂ (沉积时间为 8 h),继续沉积 50 h,其产物仍为 UO₂,表明 U₃O₈ 不能被还原成铀金属 (实验条件下)。然而,在高温熔融 (650 °C) 的 Li₂O-LiCl 盐中, Hur 等^[22]利用电化学还原法将 U₃O₈ 直接还原为金属铀,该还原过程是在 Li₂O 的电解作用下,金属 Li 与 U₃O₈ 发生化学反应生成 Li⁺ 与 O²⁻ (来源于 U₃O₈), O²⁻ 在阳极以 O₂ 形式释放, Li⁺ 被还原为 Li,继续与 U₃O₈ 反应生成铀金属,反应机理可以表示为: U₃O₈ + 16Li → 3U + 16Li⁺ + 8O²⁻。在离子液体和高温熔融盐中,两者都是采用金属 Li 将 U₃O₈ 直接还原,两者最终产物不同,还原机理也不相同。与上述还原机理不同,文献^[23]报道了另一种 U₃O₈ 还原为金属铀的还原机理,在熔融的 LiCl 中, U₃O₈ 快速转化为 U₄O₉ (U₄O_{9-y}), 由于 O²⁻ 扩散速率有限和 U₄O_{9-y} 导电性差, U₄O_{9-y} 由外到内转化为 UO₂, 通过直接电化学脱氧和 Li 金属热还原, 2.80 g UO₂ 在 -2.40 V (vs Ag/AgCl) 经过 350 min 转化为铀金属。

(2) 铀酰化合物 U(VI) 的电沉积

2007 年, Giridhar 等^[24]以玻碳电极为工作电极和参比电极,研究了硝酸铀酰直接溶于氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ([BMIM]Cl) 中的电化学行为,得到了在不同温度 (343 ~ 373 K)、不同扫速 (10 mV/s ≤ v ≤ 300 mV/s) 下的循环伏安曲线,指出 U(VI) 经过一步准可逆两电子转移反应,在玻碳电极上电沉积得到 UO₂。同时, U(VI) 在 [BMIM]Cl 中的扩散系数随温度升高而增加,从 343 K 时的 6.64 × 10⁻⁹ cm²/s 增加到 373 K 时的 1.69 × 10⁻⁸ cm²/s, 其活化能为 54 kJ/mol。2011 年, Zhang 等^[25]研究了 UO₂²⁺ 在 [BMIM]Cl 离子液体中的电化学过程,得出了与 Giridhar 等^[24]类似的结论, UO₂²⁺ 经历一步准可逆两电子转移反应还原为 UO₂。2013 年, Mudring 等^[26]直接将 UO₂CO₃ 溶于含有水和双(三氟甲基磺酰)亚胺酸 (HNTf₂) 的离子液体 [Me₃NBu][NTf₂] 中, 水和 HNTf₂ 解离的质子与 CO₃²⁻ 反应提高了 UO₂CO₃ 的溶解度,通过循环伏安法 (CV) 发现 UO₂²⁺ 经两步单电子生成 UO₂。由此可见,由 UO₂²⁺ 电沉积制备 UO₂, 其反应路径与离子液体的种类有关,可以分为两步单电子路径或者一步两电子路径。

2006 年, Sornein 等^[27]研究了 [UO₂Cl₄]²⁻ 在

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺([BMIM][NTf₂])和三正丁基-甲基铵双(三氟甲基磺酰)亚胺([MeBu₃N][NTf₂])中的电化学行为,研究表明[UO_2Cl_4]²⁻在[BMIM][NTf₂]和[MeBu₃N][NTf₂]中经一步单电子还原生成[UO_2Cl_4]³⁻(还原电位分别为-1.44 V和-1.8 V(vs Ag/Ag⁺)),随后发生了化学反应。同时发现[UO_2Cl_4]³⁻在[BMIM][NTf₂]中比[UO_2Cl_4]³⁻在[MeBu₃N][NTf₂]中稳定,作者将其原因归结为[UO_2Cl_4]³⁻中的 Cl 与[BMIM]⁺中 C—H 形成 C—H…Cl 氢键强于[UO_2Cl_4]³⁻与[MeBu₃N]⁺之间形成的 C—H…Cl 氢键。为了进一步研究[UO_2Cl_4]²⁻的还原机理,2011年 Sornein 等^[28]提出[UO_2Cl_4]²⁻经一步单电子还原为[UO_2Cl_4]³⁻、[UO_2Cl_4]³⁻发生化学反应生成[$\text{UO}_2\text{Cl}_{4-x}$]^{x-3}和 xCl⁻, [$\text{UO}_2\text{Cl}_{4-x}$]^{x-3}失去一个电子转化为 U(IV),故 U(VI)经电子转移-化学反应-电子转移过程转化为 U(IV)。

综上所述,将 U(VI)化合物或离子转化为 U(IV)的反应机理可以分为两步单电子路径、一步两电子路径或者电子转移-化学反应-电子转移路径。

(3) 铀卤化物 U(IV)的电沉积

Ohashi 等^[29]研究了 UF₄ 在[BMIM]Cl 中的溶解行为,在空气中、100 °C 下,UF₄ 能够溶解到离子液体中,紫外-可见光吸收光谱分析结果表明 U(IV)被空气中的 O₂ 氧化成 U(VI),并且以氟氯混合配体铀酰离子形式存在,循环伏安曲线出现了两个不对称的氧化还原峰,分别位于-0.93 V(还原峰)和 0.18 V(氧化峰),表明 UO_2^{2+} 在[BMIM]Cl 中发生的氧化还原反应为不可逆反应,作者认为-0.93 V 还原峰可以归结为 U(VI)先还原为 U(V),再转化为 UO₂。

(4) 有机铀盐 U(IV)的电沉积

Jagadeeswara 等^[30]先将 UO₂ 溶于 HNTf₂ 溶液中,在 80 °C 下采用旋转蒸发器将其蒸干得到 U(NTf₂)₄ 粉末,然后将其溶于离子液体[MPPi]-[NTf₂]中,100 °C 下,U(IV)在铂电极上电化学还原,其循环伏安曲线上出现了四个还原峰,其电极电势分别为-0.64、-1.45、-2.10、-2.77 V(vs Fc/Fc⁺),前三个还原峰归结为 U(IV)转化为 U(III),第四个还原峰为 U(III)转化为铀金属。该项研究给出的启发是将铀系氧化物与 HNTf₂ 反应生成 An(NTf₂)₄,该有机铀盐能够溶解在

离子液体中,解决了铀系氧化物在离子液体中溶解难的问题,实现了铀系氧化物到铀系金属的转化。

(5) 阴离子、阳离子和裂片离子对铀电沉积的影响

2007年,Asanuma 等^[31]采用氯气将 U₃O₈ 氧化为可以溶解的 UO_2^{2+} ,研究了 U(VI)在不同阴离子组成的离子液体[BMIM]Cl、[BMIM]-[BF₄]⁻和 1-丁基-3-甲基咪唑九氟丁基磺酸盐([BMIM][NfO])中的电化学行为。采用 Ag/AgCl 作为参比电极,通过循环伏安曲线可知,在[BMIM]Cl 中,当电压窗口为-1.2~-0.4 V 时, UO_2^{2+} 还原峰和氧化峰电位分别为-0.80 V 和-0.72 V,同时随着扫速增大,氧化峰与还原峰之间电势差(≈77 mV)接近理论值(≈67 mV),表明 UO_2^{2+} 发生一步可逆的单电子转移反应生成 UO_2^+ ;在[BMIM][BF₄]⁻中,当电压范围为-1.7~1.0 V 时, UO_2^{2+} 仅在-0.7 V 出现还原峰,且随着扫描次数增多,还原峰逐渐减小,说明该反应为不可逆电极反应;在[BMIM][NfO]中,当电压范围为-1.7~1.7 V 时, UO_2^{2+} 在-0.6~-0.2 V 之间出现多个还原峰和 1 个尖锐的氧化峰(0.85 V),说明 U(VI)经多步反应还原成 U(IV)(UO₂),并且还原产物 UO₂ 可以氧化溶解。由此可知,当离子液体组成中阳离子相同、阴离子不同时,电沉积同一物质(UO_2^{2+}),其电压窗口不同、氧化还原反应类型及可逆程度不同、沉积的产物也不相同,表明铀氧化还原反应十分依赖离子液体的阴离子类型。

Nikitenko 等^[32]研究了 UCl_6^{2-} 在由不同阳离子组成的离子液体[BMIM][NTf₂]和[MeBu₃N]-[NTf₂]⁻中的电化学性质。以玻碳电极为工作电极,当电压范围为-2.5~+1.0 V(vs Ag/Ag(I))时, UCl_6^{2-} 在[BMIM][NTf₂]和[MeBu₃N][NTf₂]⁻中存在以下氧化还原电对: $\text{UCl}_6^-/\text{UCl}_6^{2-}$ (准可逆系统)、 $\text{UCl}_6^{2-}/\text{UCl}_6^{3-}$ (准可逆系统)和 $\text{UCl}_6^{2-}/\text{UCl}_6(\text{TF}_2\text{N})_x^{-(3+x)}$ (不可逆还原)。研究发现,与[MeBu₃N][NTf₂]⁻相比,在[BMIM][NTf₂]⁻中,U(V)/U(IV)与 U(IV)/U(III)的伏安半波电位分别向正偏移了 80 mV 和 250 mV,作者认为可能是由于 BMIM⁺与 UCl_6^{2-} 两者之间特定的相互作用力引起了这一现象。同时,在[MeBu₃N]-[NTf₂]⁻中,当阴极电位为-3.12 V(vs Fc/Fc⁺), UCl_6^{2-} 被直接还原为铀金属,而在[BMIM]-

[NTf₂]⁻中不能得到铀金属,表明铀氧化还原反应强烈依赖离子液体的阳离子类型。

2016年,Venkatesan课题组^[33]研究了裂片元素(Pd²⁺、Eu³⁺、Ru³⁺)对UO₂²⁺在离子液体[BMIM]Cl中还原为UO₂的影响。以玻碳电极为工作电极,以Pd电极为参比电极,无裂片离子时,UO₂²⁺还原电位为-0.7V,一对氧化电位分别为-0.54V和0.30V;当有Pd²⁺存在时,UO₂²⁺还原电位为-0.7V,出现了三个氧化电位,分别为-0.56、-0.24、0.13V,第一个氧化电位归结为UO₂的氧化,后两个氧化电位归结为Pd沉积物的氧化,因此表明Pd²⁺的存在可能会干扰氧化铀的电沉积;当有Eu³⁺存在时,UO₂²⁺和Eu³⁺还原电位分别为-0.67V和-0.90V,Eu的存在将U(VI)的还原电位提高了20~30mV,从而表明在Eu(III)存在下,UO₂²⁺进行欠电位沉积;当有Ru³⁺存在时,三个还原电位分别为-0.15、-0.6V和-0.83V,两个氧化电位分别为-0.26V和0.6V,表明Ru³⁺的存在影响了铀的回收,并且UO₂²⁺和Ru³⁺氧化还原反应变得更为复杂,故Pd²⁺、Eu³⁺、Ru³⁺会影响UO₂²⁺的电化学还原过程。

综上所述,对于铀的电沉积而言,无论是U(VI)还是U(IV)的电沉积,沉积产物主要是UO₂,沉积产物为铀金属的相关报道较少,少数关于铀金属产物的报道,其沉积过程均是从U(IV)转化为U(0),而非从U(VI)转化为U(0)^[28,30]。

3) 镱和钷沉积

Nikitenko等^[34]研究了Np(IV)和Pu(IV)在离子液体[BMIM][NTf₂]⁻中的电化学行为,NpCl₆³⁻和PuCl₆³⁻在玻碳电极上的化学性质不活泼,当加入[BMIM]Cl时,Cl⁻与An(IV)摩尔比超过6时,通过CV图可观察到Np(IV)和Pu(IV)的几个不可逆、受扩散控制的氧化还原峰,Np(IV)和Pu(IV)分别被还原为Np(III)和Pu(III)。2014年,Long等^[35]研究了Np在离子液体[Hbet][NTf₂]⁻中的电化学稳定性。研究表明,Np的三个价态Np(IV)、Np(V)和Np(VI)在[Hbet][NTf₂]⁻中均表现出异常的稳定性,升温有助于Np(V)的稳定,阻止了Np(V)还原为Np(IV),加入还原剂(如胍)会加速Np(V)还原为Np(IV)。2018年,Jayachandran等^[36]采用离子液体[Hbet][NTf₂]⁻溶解二氧化钷,并研究了溶解产物在离子液体中的电化学行为。研究表明,二氧化钷溶于

[Hbet][NTf₂]⁻生成Pu(IV)的配合物,甜菜碱基团的羧基对钷离子的结合亲和力更强,随后原位形成的两个水分子促进了PuO₂在[Hbet][NTf₂]⁻中的溶解。同时,作者采用电化学还原法对配位态钷进行了还原,当阴极电位为-1.5V时,Pu(IV)被还原为钷金属沉积到不锈钢电极上。

4) 镅沉积

2014年,Sankhe等^[37]第一次采用离子液体对²⁴¹Am进行恒电位沉积,共采用六种室温离子液体,分别为三种与水混溶的离子液体([C₂mim]NO₃、[C₄mim]BF₄、[C₈mim]Br)和三种与水不混溶的离子液体([C₈mim]PF₆、[C₈mim][NTf₂]⁻、1-辛基-1-甲基吡咯双(三氟甲基磺酰)亚胺([C₈mpy]-[NTf₂]⁻)。考察了离子液体黏度、pH值和温度对²⁴¹Am沉积效果的影响,研究发现:三种与水混溶的离子液体随着其黏度的增大,²⁴¹Am沉积效果越来越好,当采用[C₈mim]Br时,对²⁴¹Am的电沉积最好;在三种与水不混溶的离子液体中²⁴¹Am会钝化,沉积效果不佳,当加入异丙醇,随着离子液体与异丙醇混合物黏度的减小,²⁴¹Am沉积效果越来越好,当采用[C₈mpy][NTf₂]⁻时,对²⁴¹Am的电沉积最好,45min内约99.6%的²⁴¹Am发生沉积。

3 离子液体类型对比

通过对上述应用于锕系元素电沉积离子液体类型的分析,其阴离子主要为[NTf₂]⁻、阳离子主要为咪唑类阳离子,结合前期文献^[38]调研,根据离子液体的物理性质(熔点、黏度、电导率、电化学窗口、溶解能力)和化学稳定性对其类型进行比较,对阴阳离子类型进行筛选,结果列入表1。由表1可知:对于有机阳离子用于电沉积而言,哌啶类、吡咯类和咪唑类阳离子优于其他类阳离子;对于有机阴离子用于电沉积而言,[NTf₂]⁻型阴离子优于其他类阴离子。因此,第二代离子液体用于锕系元素的电沉积优先顺序为:[哌啶类]-[NTf₂]⁻>[吡咯类][NTf₂]⁻>[咪唑类][NTf₂]⁻。

4 结论与展望

综述了锕系元素在第一代和第二代离子液体中的电化学行为,研究结果表明采用离子液体回收核燃料中锕系元素可行。卤铝酸离子液体仅适用于An(VI)与An(III)之间的转化,不能将

表1 离子液体物理性质与化学稳定性对照表

Table 1 Comparison table of physical properties and chemical stability of ionic liquids

阴/阳离子类型	熔点	黏度	电导率	电化学窗口	溶解能力	化学稳定性
阳离子 吡啶类	★		★★	★★	★	★★
咪唑类	★		★★	★★★	★	★★★
吡咯类	★★		★★	★★★★	★	★★★
哌啶类	★★		★★	★★★★	★	★★★
脂肪族类	★★		★	★★★★	★	★★★
阴离子 [BF ₄] ⁻ 型	★★	★★★	★★★★	★★★	★	★★★
[PF ₆] ⁻ 型	★★★	★★★★	★	★★★	★	★★
[TFA] ⁻ 型	★	★★★	★★	★★	★	★★
[OTf] ⁻ 型	★	★★★	★★	★★	★	★★
[NTf ₂] ⁻ 型	★	★★	★★	★★★	★	★★★
[DCA] ⁻ 型	★	★	★★★★★	★	★	★★★
[FAP] ⁻ 型	★	★★★★	★	★★★★	★	★★★

注:★的数量代表物理性质从低到高、从差到好

An(III)还原为 An(0)。在第二代离子液体中,铀的电沉积集中在 U(VI)还原为 U(IV),U(IV)还原为 U(0)的报道不多。电沉积 Th、Np、Pu、Am 的相关研究较少。目前该领域处于理论研究阶段,需加强基础研究,重点研究方向包括但不限于以下几方面:

(1) 需合理设计离子液体阴阳离子结构,降低离子液体黏度、提高金属化合物的溶解度以及拓宽离子液体的电化学窗口;

(2) 需研究钢系金属离子与离子液体阴离子配位的方式及其对电沉积电位的影响;

(3) 需研究钢系金属离子在离子液体中存在的形式及钢系金属离子电沉积的机理;

(4) 需研究[NTf₂]⁻阴离子型离子液体的辐射稳定性。

参考文献:

- [1] Cozzi L, Gould T. World energy outlook[M]. Paris Cedex: International Energy Agency, 2017: 33-607.
- [2] Kani Y, Sasahira A, Hoshino K, et al. New repro-

cessing system for spent nuclear reactor fuel using fluoride volatility method[J]. J Fluorine Chem, 2009, 130(1): 74-82.

- [3] Seo C S, Park S B, Park B H, et al. Electrochemical study on the reduction mechanism of uranium oxide in a LiCl-Li₂O molten salt[J]. J Nucl Sci Technol, 2006, 43(5): 587-595.
- [4] Kobayashi T, Vavilov S K, Sato F, et al. Plutonium precipitation in the MOX co-deposition tests for the oxide electrowinning process[J]. J Nucl Sci Technol, 2005, 42(3): 295-300.
- [5] Mcfarlane H F, Lineberry M J. The IFR fuel cycle demonstration[J]. Prog Nucl Energy, 1997, 31(12): 155-173.
- [6] Bhujbal A V, Rout A, Venkatesan K A, et al. Electrochemical behavior and direct electrodeposition of UO₂ nanoparticles from uranyl nitrate dissolved in an ammonium-based ionic liquid[J]. J Mol Liq, 2020, 307: 112975-112982.
- [7] Chotkowski M, Polomski D, Czerwinski K. Potential application of ionic liquids for electrodeposition of the material targets for production of diagnostic

- radioisotopes[J]. *Materials*, 2020, 13(22): 5069-5075.
- [8] Venkatesan K A, Jagadeeswara R C, Nagarajan K, et al. Electrochemical behaviour of actinides and fission products in room-temperature ionic liquids[J]. *Int J Electrochem*, 2012, 2012: 1-12.
- [9] Welton T. Ionic liquids: a brief history[J]. *Biophys Rev*, 2018, 10(3): 691-706.
- [10] Jagadeeswara R C, Venkata K R, Venkatesan K A, et al. Thermochemical properties of some bis(trifluoromethyl-sulfonyl) imide based room temperature ionic liquids[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2009, 97(3): 937-943.
- [11] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, 13: 965-967.
- [12] 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 chloride melts[J]. *J Less-Common Met*, 1986, 122: 319-327.
- [13] de Waele R, Heerman L, D'olieslager W. Electrochemistry of uranium(IV) in acidic AlCl_3 -*N*-(*n*-butyl)pyridinium chloride room-temperature molten salts[J]. *J Electroanal Chem*, 1982, 142: 137-146.
- [14] Heerman L, de Waele R, D'olieslager W. Electrochemistry and spectroscopy of uranium in basic AlCl_3 + *N*-(*n*-butyl)pyridinium chloride room temperature molten salts[J]. *J Electroanal Chem*, 1985, 193: 289-294.
- [15] Hitchcock P B, Mohammed T J, Seddon K R, et al. 1-methyl-3-ethylimidazolium hexachlorouranate(IV) and 1-methyl-3-ethylimidazolium tetrachlorodioxouranate(VI): synthesis, structure, and electrochemistry in a room temperature ionic liquid[J]. *Inorg Chim Acta*, 1986, 113: L25-L26.
- [16] 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: 4013-4014.
- [17] 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: 31-36.
- [18] Deetlefs M, Hussey C L, Mohammed T J, et al. Uranium halide complexes in ionic liquids: an electrochemical and structural study[J]. *Dalton Trans*, 2006, 19: 2334-2341.
- [19] Schoebsch 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: 2105-2110.
- [20] Bhatt A I, Duffy N W, Collison D, et al. Cyclic voltammetry of Th(IV) in the room-temperature ionic liquid $[\text{Me}_3\text{N}^+\text{Bu}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(4): 1677-1682.
- [21] 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*, 2010, 287(1): 167-171.
- [22] Hur J M, Seo C S, Hong S S, et al. Metallization of U_3O_8 via catalytic electrochemical reduction with Li_2O in LiCl molten salt[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2003, 80(2): 217-222.
- [23] Du Y, Tang H, Zhang D, et al. Electro-reduction processes of U_3O_8 to metallic U bulk in LiCl molten salt[J]. *J Nucl Mater*, 2021, 543: 152627-152636.
- [24] 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(9): 3006-3012.
- [25] Zhang Q, Huang X, Tang H, et al. Electrochemical behavior of uranium(IV) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2011, 33(2): 101-105.
- [26] Mudring A V, Tang S. Ionic liquids for lanthanide and actinide chemistry[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010, 2010(18): 2569-2581.
- [27] Sornlein M O, Cannes C, Naour C L, et al. Uranyl complexation by chloride ions: formation of a tetrachlorouranium(VI) complex in room temperature ionic liquids $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[\text{MeBu}_3\text{N}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(26): 10419-10421.
- [28] Sornlein M O, Cannes C, Naour C L, et al. Electrochemical behaviour of tetrachloro and tetrabromo uranyl complexes in room temperature ionic liquids[J]. *J Electroanal Chem*, 2011, 661(1): 49-56.
- [29] 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 Technol*, 2009, 46(8): 771-775.
- [30] Jagadeeswara R C, 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.
- [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 Technol.* 2007, 44(3): 368-372.
- [32] Nikitenko S I, Cannes C, Naour C L, et al. Spectroscopic and electrochemical studies of U(IV)-hexachloro complexes in hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm][Tf₂N] and [MeBu₃N][Tf₂N][J]. *Inorg Chem.* 2005, 44(25): 9497-9504.
- [33] Krishna G M, Suneesh A S, Venkatesan K A, et al. Electrochemical interference of some fission products during the electrodeposition of uranium oxide from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid[J]. *J Electroanal Chem.* 2016, 780: 225-232.
- [34] Nikitenko S I, Moisy P. Formation of higher chloride complexes of Np(IV) and Pu(IV) in water-stable room-temperature ionic liquid [BuMeIm][Tf₂N][J]. *Inorg Chem.* 2006, 45(3): 1235-1242.
- [35] Long K, Goff G, Runde W. Unusual redox stability of neptunium in the ionic liquid [Hbet][Tf₂N][J]. *Chem Commun.* 2014, 50(58): 7766-7769.
- [36] Jayachandran K, Gupta R, Chandrakumar K R S, et al. Remarkably enhanced direct dissolution of plutonium oxide in task-specific ionic liquid: insights from electrochemical and theoretical investigations[J]. *Chem Commun.* 2019, 55(10): 1474-1477.
- [37] Sankhe R H, Sengupta A, Mirashi N N, et al. Potentiostatic electro-deposition of ²⁴¹Am using room temperature ionic liquids[J]. *J Radioanal Nucl Chem.* 2014, 303(1): 647-653.
- [38] Frank E, Andrew A, Douglas M. *Electrodeposition from ionic liquids*[M]. Second edition. Germany: Wiley-VCH, 2013: 17-94.