

文章编号:0253-9950(2011)02-0101-05

铀(VI)在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑中的电化学性质

张秋月, 黄小红, 唐洪彬, 何 辉

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:通过循环伏安和计时电位等电化学测量方法研究了硝酸铀酰在亲水性离子液体——氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)中的电化学过程。结果表明, UO_2^{2+} 在离子液体[BMIM]Cl 中转移 2 个电子, 一步还原为 UO_2 。当扫描速率为 10~100 mV/s、体系温度为 353 K、 UO_2^{2+} 浓度为 13.27 mmol/L 时, 电极反应 $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{UO}_2$ 为可逆反应。增大扫描速率, 此电极反应转变为不可逆。测得 UO_2^{2+} 在[BMIM]Cl 中的扩散系数 D 和活化能 E_a 分别为 $9.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (353 K) 和 54.6 kJ/mol。采用恒电流 150 μA 电解 18 h, 在不锈钢电极上沉积得到了铀。

关键词:硝酸铀酰; 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑; 循环伏安; 计时电位; 电沉积

中图分类号: O615.1 **文献标志码:** A

Electrochemical Behavior of Uranium(VI) in 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride

ZHANG Qiu-yue, HUANG Xiao-hong, TANG Hong-bin, HE Hui

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

Abstract: The electrochemical behavior of uranyl nitrate in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM]Cl) has been investigated by cyclic voltammetry and chronopotentiometry. Reduction of UO_2^{2+} in [BMIM]Cl takes place through a single step two-electron transfer to UO_2 , which is reversible reaction at the potential sweep range of 10-100 mV/s. Diffusion coefficient and the energy of activation of UO_2^{2+} is $9.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 353 K and 54.6 kJ/mol, respectively. Controlled current electrolysis of a solution of uranyl nitrate in [BMIM]Cl is carried out on a stainless steel plate at 150 μA for 18 h. Uranium is successfully deposited all over the surface of a stainless steel plate.

Key words: uranyl nitrate; [BMIM]Cl; cyclic voltammetry; chronopotentiometry; electro-deposition

高温熔盐电解技术是干法后处理发展的一个重要方向, 它以金属氯化物熔融盐为介质, 利用电解方法, 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。高温操作不仅对设备结构和材料要求十分苛刻, 而且还将导致放射性核素的蒸气压升高, 这就需要更加严格的防护。离子液体正是一种在室温或室温附近呈液态的低熔点

收稿日期: 2010-04-22; 修订日期: 2010-12-13

作者简介: 张秋月(1983—), 女, 浙江嵊州人, 硕士, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业

盐,它由有机阳离子和无机或有机阴离子组成,具有独特的物化性质:不易挥发、不易燃、较好的化学稳定性和热稳定性、良好的溶解能力、较高的电导率和宽广的电化学窗口等,被广泛地应用于有机合成、催化、萃取分离、电化学等领域。如果能以低熔点的离子液体来代替氯化物熔融盐作为熔盐电解的介质进行干法后处理,则可预期其将具有广阔的应用前景。

近几年,国际上越来越多的学者开展了有关离子液体在核燃料后处理中的应用研究^[1-6]。Anderson 等^[7]研究了 UO_2Cl_2 在对水和空气都敏感的酸性离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$ ($x(\text{AlCl}_3) > 50\%$) 中的电化学行为,提出了 UO_2^{2+} 的还原机制。Noriko 等^[8]进一步研究了 UO_2Cl_2 在对水和空气都稳定的 3 种离子液体 ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 、 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{NfO}]$) 中的电化学行为,并利用电沉积获得了 UO_2 。Nikitenko 等^[9]开展了 UCl_6^{2-} 分别在疏水性离子液体 $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和 $[\text{MB}_3\text{N}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中的电化学行为研究。印度学者^[10]研究了 UO_2^{2+} 在功能化离子液体 $[\text{Hbet}][\text{NTf}_2]$ 中的电化学行为,发现 U(VI) 在此种离子液体中通过不可逆反应还原为 U(V) 。

迄今为止国内有关离子液体中铀系元素电化学行为的研究很少,为此,本工作拟开展铀在亲水性离子液体——氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$) 中的电化学行为研究,以期开发离子液体体系的干法后处理研究提供有益参考。本工作以硝酸铀酰为研究对象,通过循环伏安和计时电位两种测量方法,考察 UO_2^{2+} 在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中的电化学性质。

1 实验部分

1.1 实验试剂

1-甲基咪唑,纯度 99%,美国 Alfa Aesar 公司;氯代正丁烷,分析纯,北京化工厂;1-甲基咪唑和氯代正丁烷通过一步法合成氯化 1-丁基-3-甲基咪唑^[11]。氯化钾,化学纯,北京化工厂;琼脂粉,北京奥博星生物技术有限公司;硝酸双氧铀,分析纯,中国核工业集团公司四〇四厂。

1.2 实验仪器与方法

CHI660C 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司提供。采用单室三电极体系,工作电极为 $\phi 3.0\text{ mm}$ 的玻碳电极,对电极为镀铂钛电极。

Ag/AgCl 参比电极插在 3 mol/L KCl 溶液中,通过自制的盐桥与玻璃电解池相连。每次测量之前对电极进行预处理,即将玻碳电极用 1 200 目的金相砂纸抛光,再用 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末在麂皮上抛光至镜面,最后依次用丙酮和去离子水洗涤。实验前通高纯氮气除溶解氧和水。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法测量

离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 的电化学窗口为 $-1.7\sim 0.8\text{ V}$ (参比电极 Ag/AgCl)^[12],故在该电位区间范围研究 UO_2^{2+} 的电化学性质。图 1 为不同电位扫描速率 ($10\sim 150\text{ mV/s}$) 下铀酰离子的循环伏安曲线。

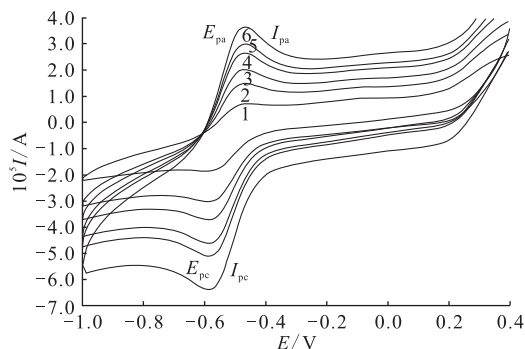


图 1 UO_2^{2+} 在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry of UO_2^{2+} in $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ at various scan rates

工作电极 (Working electrode): 玻碳电极 (Glassy carbon) (0.071 cm^2); 参比电极 (Reference electrode): Ag/AgCl ;
 $c(\text{UO}_2^{2+}) = 13.27\text{ mmol/L}$; 353 K
 1—— 10 mV/s , 2—— 30 mV/s , 3—— 50 mV/s ,
 4—— 80 mV/s , 5—— 100 mV/s , 6—— 150 mV/s

由图 1 可知,当电位从 0.400 V 向负方向扫描,扫描速率为 50 mV/s 时,在 -0.400 V 处开始出现还原波,在 -0.588 V 处形成还原峰 E_{pc} ,此峰对应于 UO_2^{2+} 还原为 UO_2 ;反向扫描时氧化峰 E_{pa} 出现在 -0.468 V 处。Noriko 等^[8]认为在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中 UO_2^{2+} 只能还原为 UO_2^+ ,电还原获得 UO_2 固体是困难的。而本实验利用恒电流电解沉积得到了黑色 UO_2 固体。所以,在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中铀酰离子一步还原为 UO_2 是可以实现的,电极反应为 $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{UO}_2$ 。

从图 1 还可以看出,在 $10\sim 100\text{ mV/s}$ 扫描

速率范围内,随着扫描速率 v 的增加,还原峰电流 I_{pc} 逐渐增大,还原峰电位 E_{pc} 基本不变,这是可逆电极反应的特征。但是,还原峰电位 E_{pc} 和半峰电位 $E_{p/2c}$ 的差值 $|E_{pc} - E_{p/2c}|$ 在 120 mV 左右,这与转移 2 个电子的可逆反应 $|E_{pc} - E_{p/2c}|$ 值为 32.5 mV(343 K)不符,这可能是由于电极表面产生的还原产物 UO_2 不溶于 [BMIM]Cl 所造成的。当扫描速率大于 100 mV/s 时,还原峰电位 E_{pc} 向负值方向移动,表明随着扫描速率 v 的进一步增大,电极反应逐渐表现为准可逆。

有不可溶物质生成时,可逆电极反应的还原峰电流表达式为^[13]:

$$I_{pc} = 0.611 \times 10^{-3} n^{3/2} F^{3/2} A (RT)^{-1/2} D^{1/2} c^* v^{1/2}$$

(1)

式中, I_{pc} 为还原峰电流, A; n 为电极反应的电子转移数; F 为法拉第常数, 9.65×10^4 C/mol; A 为工作电极面积, cm^2 ; R 为标准气体常数, 8.314 J/(K · mol); T 为体系绝对温度, K; D 为氧化物的扩散系数, cm^2/s ; c^* 为氧化物的内部浓度, mol/L; v 为电位扫描速率, V/s。由(1)式,计算得到 353 K 时 UO_2^{2+} 的扩散系数 D 为 9.01×10^{-8} cm^2/s 。

图 2 为不同温度下铀酰离子的循环伏安曲线图。由图 2 可知,还原峰电流 I_{pc} 随着体系温度 T 的升高而增大。从峰电流的计算公式(1)可知,峰

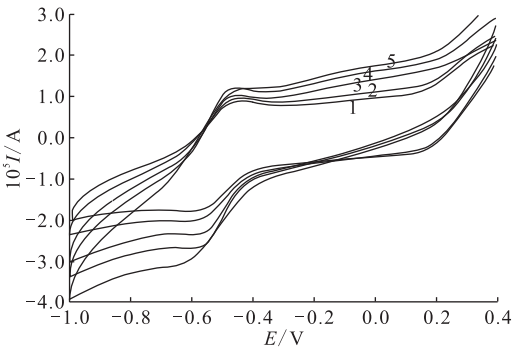


图 2 不同温度下铀酰离子在[BMIM]Cl 中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclicvoltammety of UO_2^{2+} in [BMIM]Cl at various temperature

工作电极(Working electrode):玻碳电极(Glassy carbon)(0.071 cm^2);参比电极(Reference electrode): Ag/AgCl;
 $c(UO_2^{2+}) = 6.63$ mmol/L;
扫描速率(Sweep rate): 50 mV/s
1——333 K, 2——338 K, 3——343 K,
4——348 K, 5——353 K

电流 I_{pc} 与体系温度 T 的平方根成反比,即温度升高,峰电流应该降低。但是,随着体系温度 T 升高,离子液体[BMIM]Cl 的黏度大幅度降低,使得铀酰离子的扩散系数 D 急剧增加,而峰电流 I_{pc} 与扩散系数 D 成正比,两种相反因素互相作用的结果是峰电流 I_{pc} 随温度升高而逐渐增大。

根据(1)式,计算得到不同温度下铀酰离子的扩散系数 D 列于表 1。

表 1 循环伏安法得到的不同温度下的扩散系数
Table 1 Diffusion coefficients of UO_2^{2+} in [BMIM]Cl at various temperature using cyclicvoltammety

T/K	$10^8 D/(cm^2 \cdot s^{-1})$	T/K	$10^8 D/(cm^2 \cdot s^{-1})$
333	2.97	348	7.04
338	3.91	353	9.01
343	5.37		

扩散系数与温度的关系可由 Arrhenius 方程表示^[14]:

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT)$$

(2)

式中, E_a 为扩散活化能; D_0 为指前因子。对方程两端分别求自然对数得:

$$\ln D = \ln D_0 - E_a/RT$$

(3)

根据(3)式作 $\ln D - 1/T$ 图示于图 3。由图 3 可见, $\ln D$ 和 $1/T$ 呈非常好的线性关系。由斜率求得反应活化能 E_a 为 54.6 kJ/mol。

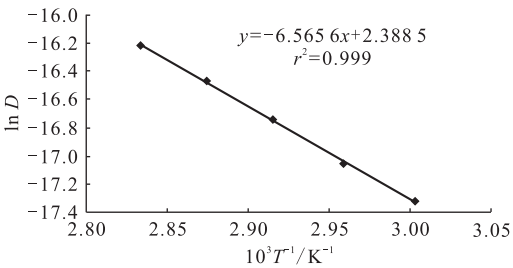


图 3 UO_2^{2+} 在离子液体[BMIM]Cl 中的 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln D$ and $1/T$ for UO_2^{2+} in [BMIM]Cl

2.2 计时电位法测量

图 4 为不同电流密度下 UO_2^{2+} 在[BMIM]Cl 中的计时电位曲线。在恒定的极化电流作用下,玻碳电极表面的 UO_2^{2+} 以恒定的速度还原为 UO_2 ,此时电位变化较小,经过过渡时间 τ 以后,

玻碳电极表面的 UO_2^{2+} 浓度降为零,流向电极的 UO_2^{2+} 流量不足以接受被强制越过电极/溶液界面的全部电子,因而电位向负值方向快速发展。过渡时间 τ 可由雷穆特方法^[15]求得。从图 4 可以看出,过渡时间 τ 随着极化电流 i 的增大而减小。这是由于极化电流 i 增大,电极反应速率增快,电极表面 UO_2^{2+} 浓度很快变为零,导致过渡时间 τ 减小。

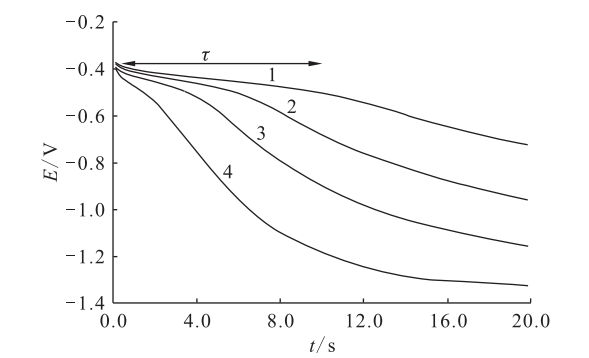


图 4 不同电流密度下 UO_2^{2+} 的计时电位曲线图
Fig. 4 Chronopotentiogram of UO_2^{2+} in $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ at various current densities
工作电极(Working electrode):玻碳电极
(Glassy carbon)(0.071 cm^2);
参比电极(Reference electrode): Ag/AgCl ;
 $c(\text{UO}_2^{2+})=26.57\text{ mmol/L}$;348 K
1—— $25\text{ }\mu\text{A}$,2—— $30\text{ }\mu\text{A}$,3—— $35\text{ }\mu\text{A}$,4—— $40\text{ }\mu\text{A}$

桑德导出了计时电位曲线中极化电流 i 与相关参数的关系,即桑德方程^[16]:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{c} = \frac{nFAD^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \tag{4}$$

利用桑德方程计算各个温度下的扩散系数 D ,列于表 2。从表 2 可以看出,当温度从 333 K 升高到 353 K 时, UO_2^{2+} 在离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中的扩散系数 D 从 $2.18\times10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ 增大到 $9.22\times10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ 。这些数值与用循环伏安法测量得到的 UO_2^{2+} 的扩散系数基本一致。

表 2 计时电位法得到的不同温度下的扩散系数
Table 2 Diffusion coefficients of UO_2^{2+} in $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ at various temperature using chronopotentiogram

T/K	$10^8 D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	T/K	$10^8 D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
333	2.18	348	7.76
338	3.98	353	9.22
343	5.82		

2.3 电极反应可逆性的验证

在计时电位法测量中,对于可逆的电极反应,电位 E 和过渡时间 τ 及测量时间 t 的关系符合下列关系式^[16]:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right) \tag{5}$$

$$E_{\tau/4} = E^{\theta} - \frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{D_{\text{O}}}{D_{\text{R}}}\right) \tag{6}$$

其中 $E_{\tau/4}$ 为四分之一波电位, E^{θ} 为式量电位, D_{O} 、 D_{R} 分别为氧化物和还原物的扩散系数。由(5)式可知,可逆电极反应电位 E 与 $\ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ 成直线关系,斜率为 RT/nF 。

根据图 4 中 2 号曲线的相关数据,作电位 E 与 $\ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ 图,示于图 5。由图 5 可知,显然 E 与 $\ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ 呈良好的线性关系,即表明此电极反应是可逆的。直线斜率为 0.017 3,计算得到反应电子数 $n=1.73\pm0.07$,证实在离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中 UO_2^{2+} 得到了 2 个电子,被还原为 UO_2 。

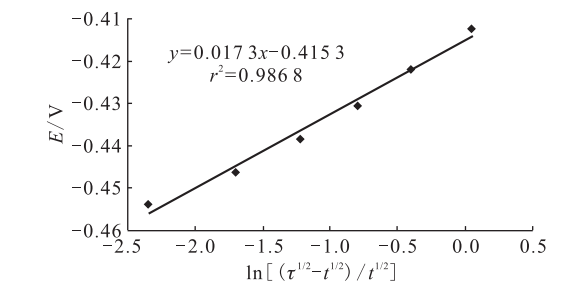


图 5 E 与 $\ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ 的关系
Fig. 5 Plot of E against $\ln[(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$

2.4 电沉积

电解池中装入 UO_2^{2+} 浓度为 0.11 mol/L 的 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 溶液 30 mL ,以 304 不锈钢电极片为工作电极(2.4 cm^2),控制温度为 343 K ,通氮气于电解池底部(搅动电解液),恒电流 $150\text{ }\mu\text{A}$ 电解。18 h 后工作电极表面布满黑色的 UO_2 固体。取出不锈钢电极片,依次用丙酮和去离子水洗涤,然后在空气中干燥。待电极片完全干燥后,进行能谱分析,示于图 6。图 6 显示此沉积物中含有铀,其余 Cr、Fe、Ni 等为不锈钢成分。

3 结 论

(1) 在离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 中,当扫描速率为 $10\sim100\text{ mV/s}$ 时,铀酰离子的电还原反应

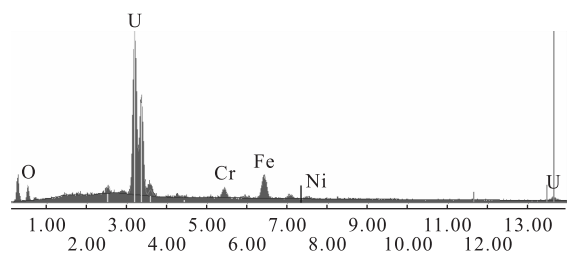


图 6 沉积物的能谱图

Fig. 6 Energy spectrum of deposit

$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{UO}_2$ 为可逆反应。

(2) UO_2^{2+} 在 [BMIM]Cl 中的扩散系数 D 为 $9.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (353 K), 反应活化能 E_a 为 54.6 kJ/mol。

(3) 恒电流 150 μA 电解 18 h, 在不锈钢电极上沉积得到了黑色 UO_2 。

参考文献:

- [1] Allen D, Baston G, Bradley A E, et al. An Investigation of the Radiochemical Stability of Ionic Liquids[J]. Green Chemistry, 2002, 4: 152-158.
- [2] Berthon L, Nikitenko S I, Bisel I, et al. Influence of Gamma Irradiation on Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids [BuMeIm] [PF₆] and [BuMeIm] [N(CF₃SO₂)₂] [J]. Dalton Trans, 2006; 2 526-2 534.
- [3] Shkrob I A, Chemerisov S D. The Initial Stages of Radiation Dammage in Ionic Liquids and Ionic Liquid-Based Extraction Systems[J]. J Phys Chem B, 2007, 111; 11 786-11 793.
- [4] Harmon C D, Smith W H, Costa D A. Criticality Calculation for Plutonium Metal at Room Temperature in Ionic Liquid Solutions [J]. Radiat Phys Chem, 2001, 60: 157-159.
- [5] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. Solvent Extraction of Strontium Nitrate by a Crown Ether Using Room-Temperature Ionic Liquids[J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 1999, 8; 1 201-1 202.
- [6] Visser A E, Rogers R D. Room-Temperature Ionic Liquids: New Solvents for F-Element Separations and Associated Solution Chemistry[J]. J Solid State Chem, 2003, 171(1-2): 109-113.
- [7] 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.
- [8] Noriko A, Masayuki H, Yoshiyuki Y, et al. Application of Ionic Liquids to Pyrochemical Reprocessing Methods-Electrochemical Properties of Uranyl Ion in Ionic Liquids[C]//Proceedings of GLOBAL Tsukuba, 2005; 458.
- [9] 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; 9 497-9 505.
- [10] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Dissolution of Uranium Oxides and Electrochemical Behavior of U(VI) in Task Specific Ionic Liquid[J]. Radiochim Acta, 2008, 96; 403-409.
- [11] 邓友全. 离子液体——性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006; 11-13.
- [12] 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.
- [13] Hamel C, Chamelot P, Taxil P. Neodymium(III) Cathodic Processes in Molten Fluorides[J]. Electrochim Acta, 2004, 49; 4 467-4 476.
- [14] 马淳安, 王晓娟, 李国华, 等. 硝基甲烷在离子液体 BMImBF₄ 中的电还原特性[J]. 物理化学学报, 2007, 23(11); 1 719-1 722.
- [15] Reinmuth W H. Distortion of Chronopotentiograms From Double Layer and Surface Roughness Effects[J]. Anal Chem, 1961, 31; 485-487.
- [16] Bard J A, Faulkner L R. 电化学方法原理和应用[M]. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 等, 译. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2005; 214-216.