

文章编号:1673-0062(2014)02-0099-04

铀(VI)和磷酸三丁酯配合物在离子液体中的电化学行为研究

邱凌云,刘良军*

(南华大学核科学技术学院,湖南 衡阳 421001)

摘要:选择磷酸三丁酯(TBP)作为配体,考察铀酰—TBP 配合物在 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐([Bmim][NTf₂])离子液体的萃取及电化学行为.发现铀(VI)经过两步单电子还原为铀(IV),且铀(V)至铀(IV)的还原电位(-2.7 V Vs. Pt)超过此体系的电化学窗口,电沉积物为 U₃(PO₃)₄,继续热处理电沉积产物约 573 K 时转化为 UP₂O₇. 此研究表明离子液体可能在乏燃料金属的电化学分离中表现出乐观的前景.

关键词:铀;离子液体;萃取;电化学还原

中图分类号:TU212

文献标识码:B

Electrochemistry Behavior Research of Uranium and TBP's Coordination Compound in Ionic Liquids

QIU Ling-yun, LIU Liang-jun*

(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: Herein, TBP is selected as a ligand to investigate the extraction and electrochemical behavior, which is coordination compound of uranyl-TBP and [Bmim][NTf₂] system in our work. It is found that hexavalent uranium transforms into tetravalent uranium by two steps of single electron reduction. And the reduction potential, pentavalent uranium to tetravalent uranium, exceeds the system's electrochemical window. The electrodeposition is U₃(PO₃)₄, then turns to UP₂O₇ by heating at about 573 K. It indicates that ionic liquids may show bright prospect in electrochemical separation of spent nuclear fuel reprocessing.

key words: uranium; ionic liquid; extraction; electrochemical reduction

离子液体又称室温熔融盐,也称液态有机盐,是完全由特定的阳离子和阴离子构成在室温或近

收稿日期:2014-01-07

作者简介:邱凌云(1989-),男,江西抚州人,南华大学核科学技术学院硕士研究生.主要研究方向:放射化学.*通讯作者.

室温下呈液态的熔盐体系. 离子液体具有很多传统有机溶剂无法比拟的突出优点,如极低的蒸气压,高的热稳定和化学稳定性,优良的溶解性能,宽的电化学窗口,高的导电性,优异的电化学性能以及易回收,可设计等^[1]. 正是由于这些突出的优点,使得离子液体成为当前溶剂大家庭中的重要一员,并开始广泛应用于分离、有机合成及超级电容器电化学等各个领域^[2-4].

以磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂的 PUREX 流程是目前世界上唯一工业应用的乏燃料后处理水法流程,但此流程由于其耐辐照性较低,导致对铀和钚的萃取能力降低^[5]. 张秋月等^[6]在研究了硝酸铀酰在氯化 1-丁基-3-甲咪唑离子液体中的电化学行为,可在不锈钢电极上电沉积得到铀. 本工作创新性的通过萃取加电化学还原方法,使用 TBP/1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐([Bmim][NTf₂])离子液体体系分离还原铀(VI),初步研究了铀(VI)在此体系中的电化学行为和电沉积产物,并简要分析了离子液体用于乏燃料后处理电化学精炼的前景.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铀酰溶液,99%,中国原子能科学研究院提供;磷酸三丁酯(TBP),化学纯,北京化工厂;1-丁基-3-甲基三氟甲基咪唑磺酰亚胺盐(BmimNTf₂),自行合成;偶氮砷Ⅲ,美国 Sigma Aldrich 公司;玻碳电极,直径 3 mm,上海辰华仪器有限公司;不锈钢电极,1 cm × 1 cm × 0.1 cm,切割制作;傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克 Tensor27;电化学工作站,瑞士万通 Autolab PG-STAT302N;XRD(X 射线),德国 Bruker D2 phaser;TGA(TA 热重分析仪),美国 TGA Q 系列.

1.2 实验方法

此实验所用憎水性离子液体[Bmim][NTf₂]根据前人报道方法^[7]合成. 在萃取实验前,用与水相具有相同组成的溶液(不含 UO₂²⁺)对离子液体相进行预平衡. 预平衡后,取 4 mL 离子液体相(其中 TBP 浓度为 1.1 mol/L)和 4 mL 水相(其中 UO₂²⁺浓度为 0.1 mol/L)于 50 mL 离心管中,在漩涡振荡器上振荡 4 min,然后进行离心分离,条件 10 000 r/min,时间 10 min.,待两相完全分离后,以偶氮砷(Ⅲ)为显色剂,采用分光光度法在波长 656 nm 处测定萃取前后水相 UO₂²⁺的浓度.

将萃取后的有机相放入真空手套箱中除水除氧,采用循环伏安法三电极体系进行电化学研究,工作电极为玻璃碳电极(d = 3 mm),参比电极为 Ag 丝浸入装有 0.1 mol/L AgNO₃的乙腈溶液的内管,外管充满离子液体,组成 Ag/Ag⁺电极,对电极为铂丝. 每次测量前将玻璃碳电极用 0.3 μm 的 Al₂O₃粉末抛光至平面,然后依次用超纯水和丙酮清洗. 并使用不锈钢电极作为工作电极在还原电位恒电位沉积 24 h.

为了探究电沉积物,使用乙醇和丙酮将电沉积后的电解液和电极表面沉积物清洗数次,离心,干燥.

将离心干燥后的粉末放入 TGA 中热处理至 1 173 K,使用 XRD 测定电沉积产物和继而经过高温处理产物的成分.

2 结果与讨论

2.1 萃取

萃取分配比和萃取效率按照以下公式进行:

$$D = \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \quad (1)$$

$$E = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中 C_i 和 C_f 分别表示萃取前后水相中的 UO₂²⁺ 浓度,按照如上的计算公式只需测定水相 UO₂²⁺ 浓度即可计算出相应的 D 和 E . 当初始水相浓度为 0.1 mol/L, D 和 E 分别为 4 和 80%;0.01 mol/L 时, D 和 E 则为 199 和 99.5%.

2.2 电化学行为

R_1 处转移电子数 n , 扩散系数 D 可由以下两公式算出:

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF} \quad (3)$$

$$i_p = -0.4958 (nF)^{3/2} (RT)^{-1/2} AD^{1/2} C_o V^{1/2} \quad (4)$$

式中 F 为法拉第常数,96 485 C/mol; R 表示气体摩尔常数,8.314 J/mol · K; A 为电极面积; C_o 表示初始浓度, V 为扫描速率. 计算出转移电子数为 0.85, 扩散系数 D 为 1.9×10^{-8} cm²/s. 其值与文献中结果^[8] (6.9×10^{-8} cm²/s, 353 K) 不同,认为主要是实验中所使用溶剂体系粘度不同的影响.

据图 1 和图 2 可知,萃取后有机相中的铀(VI)经过两步单电子还原为铀(IV). 图 1 中 R_1 (-1.1 V) 处代表铀(VI)至铀(V)的还原, R_1 处还原峰电流与扫描速度平方根成线性关系(图 1

中插图),可知此步还原受扩散控制.由图 2 可知,铀(V)还原为铀(IV)发生在 -2.7 V ,但此电压已超出其电化学窗口.

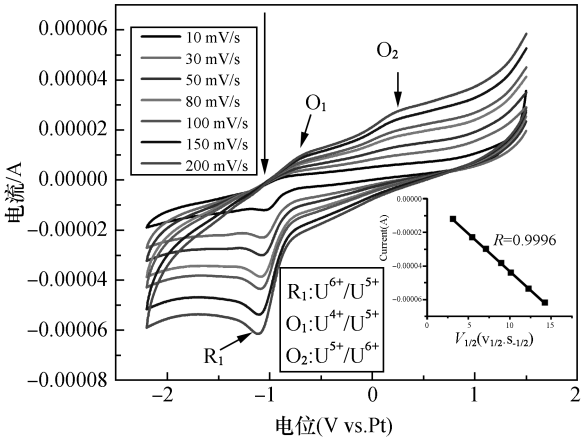


图 1 铀酰离子在 $\text{TBP}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系中不同扫描速度循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammetry of UO_2^{2+} in $\text{TBP}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ system at different scan rates

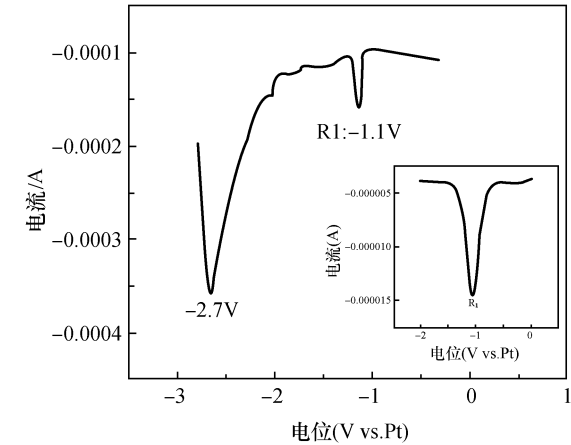


图 2 铀酰离子在 $\text{TBP}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系中不同扫描范围方波伏安图

Fig.2 Cyclic voltammetry of UO_2^{2+} in $\text{TBP}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ system at different scan range

在 -1.1 V 使用恒电压沉积 24 h ,无电沉积物产生; -2.7 V 恒电压沉积时电解液分解并产生电沉积物.

2.3 高温处理

将清洗干净的电沉积物放入 TGA 中升温至 1173 K ,得到灰色粉末.将电沉积物粉末和高温处理后粉末进行 XRD 分析,如图 3 所示电沉积物

为磷酸铀($\text{U}_3(\text{PO}_3)_4$) (PDF16-235),高温分解后产物为焦磷酸铀(UP_2O_7) (PDF16-223). UP_2O_7 为负热膨胀材料,在工业应用广泛^[9].其升温曲线见图 4, $473\sim 573\text{ K}$ 时,电沉积物开始分解转化,磷酸铀分解为焦磷酸铀失重 60% ,与图 4 中失重 56% 实验数据吻合.此外,使用傅立叶转换红外光谱仪 (FTIR) 测试了电沉积物 and 高温后处理粉末.如图 5 所示,波数 913 cm^{-1} 和 926 cm^{-1} 分别为两种粉末中 $\text{U}=\text{O}$ 键的红外伸缩振动峰.其中,在电沉积物粉末中,波数 1107 cm^{-1} , 1073 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 对应 PO_3 对称和反对称伸缩峰.在高温处理后粉末中,波数 1094 cm^{-1} 和 1234 cm^{-1} 为 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 中的 PO_3 和 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键对称伸缩峰^[10],进一步证明了电沉积产物和高温处理后粉末的成分.

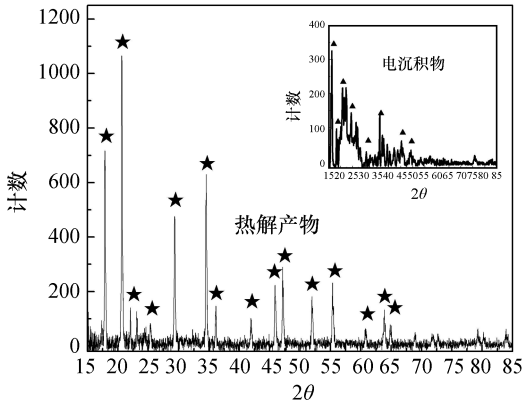


图 3 电沉积物和热解产物的 XRD 图

Fig.3 XRD of electrodeposition and heat treated product

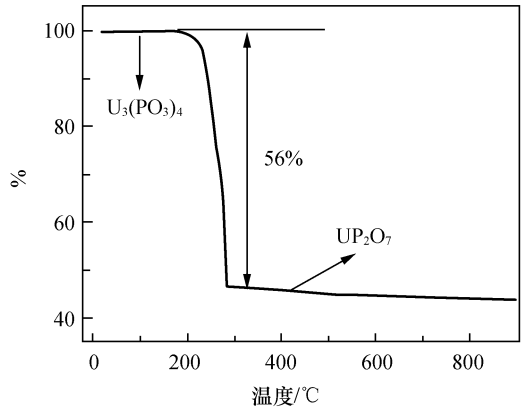


图 4 电沉积物的热重分析图

Fig.4 TGA profile of electrodeposition

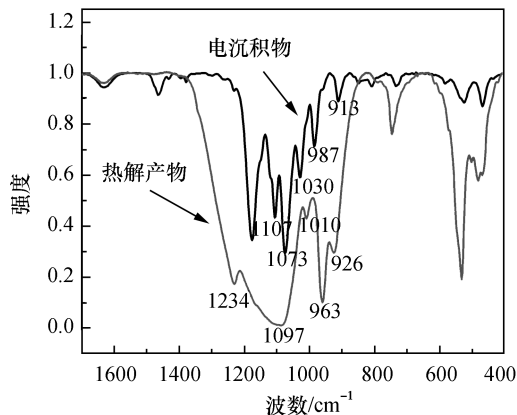


图 5 电沉积物和热解产物的 FTIR 图

Fig. 5 FTIR profile of electrodeposition and heat treated product

电解产物磷酸铀中磷和铀分别为 +3 和 +4 价,萃取后电解前铀的配合物为 $[UO_2(TBP)_4]^{2+}$, 整个电解过程中铀(VI)失去两个电子还原为铀(IV), TBP 的磷(V)则还原为磷(III). 离子液体/TBP 体系相比其他溶剂更易于扩散,还原产物可进一步加工为新型材料,可能在乏燃料金属的电化学分离中表现出乐观的前景.

2 结 论

硝酸铀酰中的铀(VI)在 TBP/[Bmim][NTf₂]体系中 -1.1V(Vs. Pt)处,使用玻碳电极单步电子还原为铀(V),其扩散系数为 $1.9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$;在此体系中铀(V)还原为铀(IV)电位为 -2.7 V(Vs. Pt),使用不锈钢电极电沉积还原产物为 $U_3(PO_3)_4$,继续热处理电沉积产物约 573 K 时转化为 UP_2O_7 .

离子液体在乏燃料水法及干法后处理中展现了巨大的应用潜力,但与之相关的基础研究还任重而道远. 相信在全世界各国研究学者的共同

努力下,离子液体必将在未来先进核能系统中发挥重要作用.

参考文献:

- [1] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids. green solvents for the future [J]. Pure and Applied Chemistry, 2000, 72 (7): 1391-1398.
- [2] Hallett J P, Welton T. room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis [J]. Chemical Review, 2011, 111 (5): 3508-3576.
- [3] 杨飞龙, 陈长安, 王小英, 等. 镧系及铜系元素在离子液体中的电化学行为 [J]. 核化学与放射化学, 2013, 35 (6): 321-327.
- [4] 仲皓想, 赵春宝, 骆浩, 等. 一种新型有机硅离子液体电解液在超级电容器中的应用 [J]. 物理化学学报, 2012, 28 (11): 2641-2647.
- [5] 彭静, 袁立永, 翟茂林, 等. 核燃料循环中萃取剂的辐射化学研究进展 [J]. 核化学与放射化学, 2009, 31 (S1): 86-93.
- [6] 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, 133 (2): 101-105.
- [7] Yuan L, Peng J, Zhai M L. Radiation effects on hydrophobic ionic liquid $[C_4\text{mim}][NTf_2]$ during extraction of strontium ions [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113 (26): 8948-8952.
- [8] Ikeda Y, Hiroe K, Asanuma N, et al. Electrochemical studies on uranyl(VI) chloride complexes in ionic liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2009, 46 (2): 158-162.
- [9] 王俊平, 陈庆东, 梁二军. 新型负热膨胀材料的研究 [J]. 材料导报, 2010, 25 (2): 38-42.
- [10] Semih S, Macit O, Necmeddin Y, et al. investigation of solid solution of $ZrP2O_7$ - $SrP2O_7$ [J]. Journal of Mater Science, 2007, 42 (15): 6453-6463.