

镧在离子液体 $MPPiNTf_2$ 中的电沉积研究

杨飞龙¹, 陈长安¹, 王小英¹, 张桂凯²

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为了用室温离子液体替代氯化物高温熔盐电解质实现乏燃料干法后处理中铀、钚等锕系元素离子还原, 使用镧系元素来模拟锕系元素并通过循环伏安法研究 La(III)在离子液体 N-甲基-N-丙基哌啶双(三氟甲基磺酰)亚胺 ($MPPiNTf_2$)中的电化学行为。结果表明: La(III)在 $MPPiNTf_2$ 中铂电极上的还原反应为不可逆过程, 其在 $MPPiNTf_2$ 中的扩散系数为 $2.79 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ (323 K), 反应活化能为 99.4 kJ/mol。电沉积实验表明, 在离子液体 $MPPiNTf_2$ 中采用恒电位电解法 (-2.9 V(vs.Pd)) 实现了金属镧的沉积。

关键词: 离子液体; 乏燃料; 镧

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0763-05

核电站反应堆乏燃料后处理技术根据是否使用含水溶剂而分为湿法和干法两类。干法处理具有耐辐照、低临界风险、放射性废物少等优点, 目前许多核能大国都加强了这项技术的研究。熔盐电解技术是目前乏燃料干法回收的主要技术之一, 这种方法先将核废料溶解到高温熔盐中, 它以金属氯化物熔融盐为介质, 采用电沉积的方式实现核素相互分离。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, 对设备的要求及能耗都很高。同时, 高温还会导致放射性核素的蒸气压升高, 不利于辐射防护^[1-3]。离子液体是指在低于 100 °C 条件下为液态的导电盐类, 通常称之为室温离子液体或室温熔盐, 其具有电化学窗口宽、低熔点、低蒸气压等优点。用其代替氯化物熔盐作为熔盐电解技术的电介质进行干法后处理, 是解决熔盐电解技术所面临高温问题的重要方向。鉴于镧系元素与铀、钚等锕系元素在化学性质上的相似性且绝大多数没有放射性, 常常通过研究镧系元素在离子液体中的电化学行为来模拟锕系元素。

国内外关于镧系元素在离子液体中的电化学行为及电沉积研究报道较少, 主要进行了镧系元素离子在离子液体中所形成的配合物结构、电化学行为及电沉积工艺等方面的研究。如 Bhatt 等^[4]研究了 La(III), Sm(III) 和 Eu(III) 在三-甲基-正丁基铵双(三氟甲基磺酰)亚胺 ($Me_3NnBuNTf_2$) 中的电化学行为及 La(III)在离子液体中所形成配合物的分子结构, 发现

这 3 种离子都可以被还原到金属态, 并推测这种离子液体由于其较宽的电化学窗口可以被用于核工业中铀、钚等元素的回收并随后进行了锕系元素中钍的相关研究^[5]。C. J Rao 等^[6,7]研究了不同温度下三价镧系元素离子 Eu(III)、Sm(III)及 Ce(III)在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ($bmimCl$) 中还原到二价离子的电化学行为, 获得了还原电位及吉布斯自由能与温度之间的关系, 随后进行了 Eu(III)在 1-正丁基-1-甲基吡咯双(三氟甲基磺酰)亚胺 ($BMPNTf_2$) 中电化学行为的研究, 并在循环伏安曲线中观察到了 Eu(III)到 Eu(0)的还原峰并实现了金属态铕在不锈钢上的电沉积。由于这种离子液体具有很宽的电化学窗口及阴极稳定性, 他们认为其可以广泛地应用于镧系和锕系元素的电还原。Legeai 等^[8]研究了 La(III)在 1-辛基-1-甲基吡咯双(三氟甲基磺酰)亚胺 ($OMPNTf_2$) 中的电化学行为, 并实现了金属态镧的电沉积。

国内关于镧系元素在离子液体中的电化学行为的研究报道较少, 张秋月等^[9]研究了镧系元素中的 Eu^{3+} 在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ($bmimCl$) 中还原到 Eu^{2+} 的电化学行为, 得到了 Eu^{3+} 在 $bmimCl$ 中的扩散系数及活化能等动力学参数。金炳勋等^[10,11]先后研究了 La^{3+} 和 Dy^{3+} 在 1-乙基-3-甲基-咪唑四氟硼酸盐 ($emimBF_4$) 中的电化学行为, 并用这种离子液体制备出了金属镧和金属铕。

由于 N-甲基-N-丙基哌啶双(三氟甲基磺酰)亚胺

收稿日期: 2014-03-18

基金项目: 中国工程物理研究院科学发展基金 (2010B)

作者简介: 杨飞龙, 男, 1985 年生, 硕士, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621907, E-mail: asdddd108@163.com

(MPPiNTf₂)具有较宽的电化学窗口^[12] (达到了-4.97 V), 所以, 本工作开展了镧离子在这种离子液体中的电化学行为及电沉积的研究, 以期开发乏燃料低温熔盐电解技术提供技术基础。

1 实验

氧化镧(La₂O₃), 上海迈坤化工有限公司, 99.99%; 双(三氟甲基磺酰)亚胺 (HTNf₂), 成都贝斯特试剂有限公司, 分析纯; N-甲基-N-丙基哌啶双(三氟甲基磺酰)亚胺(MPPiNTf₂), 上海成捷化学有限公司, 分析纯; 乙醇、丙酮, 成都市联合化工试剂研究所, 分析纯。

先将双(三氟甲基磺酰)亚胺 (HTNf₂) 与 H₂O 按 1:5 的摩尔比混合后, 加入与 HTNf₂ 摩尔比为 1:6 的 La₂O₃, 并在 50 °C 的条件下回流 2 h; 然后在 60 °C 下蒸发掉溶液中大部分 H₂O, 溶液由淡棕红色变成棕红色。将所得溶液放到真空干燥箱中, 在 100 °C 下, 干燥 72 h, 得到白色粉末 La(NTf₂)₃。

将 100 °C 真空干燥箱中干燥 48 h 后的 MPPiNTf₂ 与一定量的 La(NTf₂)₃ 于手套箱中混合后在 50 °C 下磁力搅拌 4 h, 直至溶液变澄清。

电化学测试和电沉积都在充满干燥 Ar 气的手套箱(水、氧含量<1×10⁻⁶)中进行。电化学测试和电沉积所用的工作电极和对电极先用金相砂纸打磨后, 再用 Al₂O₃ 粉在麂皮上抛光处理, 并在超声条件下依次用去离子水、丙酮、无水乙醇清洗, 放在真空干燥箱充分干燥后迅速转入手套箱。参比电极在超声条件下, 依次用去离子水、丙酮、无水乙醇清洗, 放在真空干燥箱充分干燥后迅速转入手套箱。

电化学测试使用北京华科普天 CHI660d 电化学工作站。采用三电极体系测试循环伏安曲线, 工作电极和对电极均为铂电极, 参比电极为钨丝。

电化学沉积采用三电极恒电位体系, 工作电极为铜电极, 参比电极为钨丝, 对电极为铂电极。镀层的形貌、成分用 SEM (Sirion-200 型场发射扫描电子显微镜)及 EDS (Noran System SIX 能谱仪) 进行表征。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

图 1 是离子液体 MPPiNTf₂ 的循环伏安曲线, 测试温度为 323 K, 扫描速度为 20 mV/s。由 CV 曲线可见, 在-3.1 和 1.8 V 开始有明显的峰电流, 这是离子液体 MPPiNTf₂ 的 2 个分解峰, 说明 MPPiNTf₂ 的电化学窗口较宽, 达到了 4.9 V (vs.Pd)。

图 2 是含 50 mmol/L La(III)的 MPPiNTf₂ 的循环

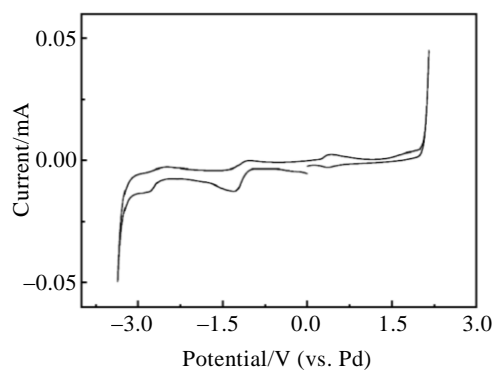


图 1 323 K 时铂电极扫描速度 20 mV/s 下 MPPiNTf₂ 的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram on the Pt working electrode in MPPiNTf₂ with 20 mV/s at 323 K

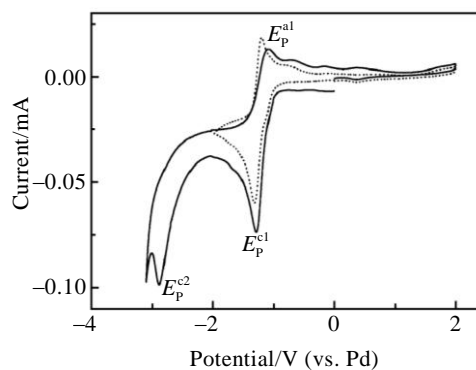
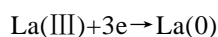


图 2 La(III)在 MPPiNTf₂ 中铂电极上不同转换电位下的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of 50 mmol/L La(III) in MPPiNTf₂ at Pt electrode at different switching potentials (temperature: 323 K)

伏安曲线, 测试温度为 323 K, 扫描速度为 20 mV/s。为了研究唯一的氧化峰 (E_p^{a1}) 所对应的还原峰, 测试了 2 种转换电位的循环伏安曲线。其中实线的电位扫描范围为-3.1~2 V, 虚线为-2~2 V。由图 2 实线可见, 由 0→-3.1 V 电位扫描过程中, 在-1.31 V (E_p^{c1}) 和-2.88 V (E_p^{c2}) 分别出现 1 个还原峰。后来的电沉积实验中, 在-2.9 V 的电位下沉积出了金属镧, 而在-1.31 V 附近并没有出现沉积物。所以-2.88 V (E_p^{c2}) 为 La(III)→La(0)的还原峰。其相应的反应如下:



由于 La(III)→La(0)没有中间价态的离子, 且多篇文献[4,8,10]指出 La(III)→La(0)的还原过程为单一步骤, 所以 E_p^{c1} 可能为体系中所含的 H₂O 的还原峰。因为在加入 La(NTf₂)₃ 时会引入少量的结晶水, 同时离子液体中本身也会残留少量的水。电位继续负移到-3.1

V 以后, 体系出现新的峰电流, 这是 MPPiNTf₂ 开始分解。

在电位正移的过程中, 在 0.39 V 出现了氧化峰 E_p^{a1} 。通过比较图 2 上的 2 个 CV 曲线, 基本可以判定 E_p^{a1} 为 E_p^{c1} 所对应的氧化峰。所以, CV 曲线中并没有出现金属镧的氧化峰, 即 E_p^{c2} 所对应的氧化峰。Bhatt 等^[4]认为这可能是离子液体中残留的水分以及 La(NTf₂)₃ 中少量结晶水的存在, 使得还原出来的金属镧在短时间发生氧化反应并溶解到离子液体中, 所以 CV 曲线中只出现了 La(III) 的还原峰, 而没有 La(0) 的氧化峰。笔者趋向于认同该观点, 因为循环伏安曲线中还原峰 (E_p^{c1}) 的出现, 进一步证明了是由于 H₂O 的存在才导致镧的氧化峰缺失。

总之, 在铂电极上, La(III)→La(0) 的还原峰电位在 -2.88 V (vs.Pd)。同时对于 E_p^{c1} 还需要在今后的实验中进一步研究, 并设法对加入 La(NTf₂)₃ 后的离子液体进行纯化。

2.2 La(III) 在 MPPiNTf₂ 中的扩散系数

为了单独研究 La(III) 的还原峰 E_p^{c2} , 将 CV 曲线的电位扫描范围调整为 -3.1~-2 V。图 3 为不同扫描速度 (10~100 mV) 下 La(III) 在 MPPiNTf₂ 中的循环伏安曲线, 其测试温度为 323 K。由图 3 可见, 随着电位扫描速度的增加, La(III) 的还原峰值电位在负移。这说明 La(III)→La(0) 为不可逆过程。

对于不可逆过程来说, 还原峰电流有以下关系式^[7]:

$$i_p = 0.496 n F C A D^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{1/2} \quad (1)$$

式中, i_p 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, 96 500 C/mol; C 为氧化物的内部浓度, mol/L; A 为工作电极面积, cm²; D 为氧化物的扩散系数, cm²/s; v 为电位扫描速率, V/s。 α 为电子转移系数, n_a 为速率决定步骤的电子转移数; R 为标准气体常数, 8.314 J/(K·mol); T 为体系绝对温度, K;

其中 αn_a 可通过以下公式计算^[7]:

$$\left| E_p - E_{p/2} \right| = \frac{1.857 RT}{\alpha n_a F} \quad (2)$$

式中, E_p 、 $E_{p/2}$ 分别表示峰电位和半峰电位。由上式可求出 αn_a 的平均值为 0.23。将其代入到式 (1) 可求出 La(III) 在 MPPiNTf₂ 中的扩散系数为 2.79×10^{-7} cm²/s (323 K)。图 4 表示根据式(1)得到的 i_p 和 $v^{1/2}$ 的关系曲线, 呈较好的线性关系。

图 5 表示 La(III) 在铂电极上不同温度下的循环伏安曲线, 扫描速度为 20 mV/s。由图可见, 随着温度的升高 La(III) 的还原峰电位正移, 峰值电流增大。由式

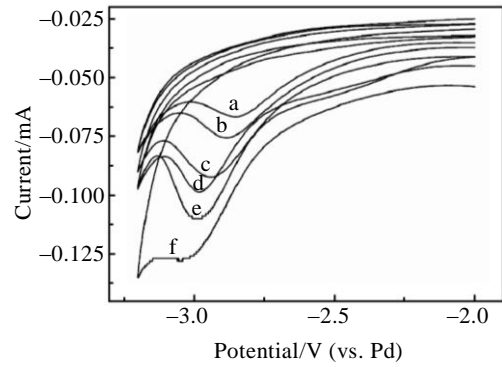


图 3 不同扫描速率下 La(III) 在 MPPiNTf₂ 中的循环伏安曲线
Fig.3 Cyclic voltammogram of La(III) in MPPiNTf₂ with different sweep rates: (a) 10 mV/s; (b) 20 mV/s; (c) 30 mV/s; (d) 50 mV/s; (e) 70 mV/s; (f) 100 mV/s. (working electrode: Pt (0.24 cm²); reference electrode: Pd; C_{La(III)}: 50 mmol/L; 323 K)

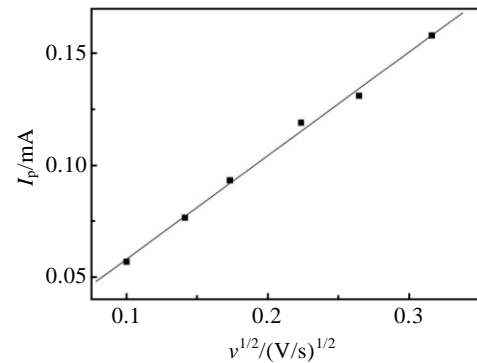


图 4 La(III) 还原峰电流与扫描速率的平方根关系
Fig.4 Curve of I_p versus $v^{1/2}$ for the La(III) reduction

(1) 可知, 峰电流虽然随着温度的升高而降低, 但是, 随着温度的升高, 离子液体的粘度变小, 扩散系数 D 急剧增大, 最后表现为随着温度的升高, 峰值电流 i_p 增大。

根据式 (1), 计算出各个温度下的扩散系数列于表 1。

扩散系数与温度的关系式由 Arrhenius(式 3) 表示:
 $D = D_0 \exp(-E_a / RT)$ (3)

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 La(III) in MPPiNTf₂ at various temperatures using cyclic voltammetry

T/K	D/×10 ⁻⁷ cm ² s ⁻¹
308	0.48
313	1.05
318	1.86
323	2.88

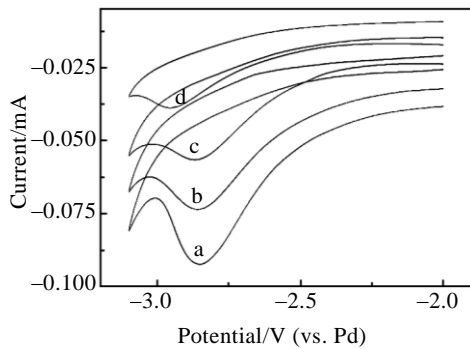


图 5 不同温度下 La(III)在 MPPiNTf₂ 中的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammogram of La (III) in MPPiNTf₂ at different temperatures: (a) 323 K, (b) 318 K, (c) 313 K, and (d) 308 K. (working electrode: Pt (0.24 cm²); reference electrode: Pd; C_{La(III)}: 50 mmol/L; Scan rates: 20 mV/s)

两边取对数得出:

$$\ln D = \ln D_0 - E_a / RT \quad (4)$$

根据 (4) 式做 $\ln D$ 和 $1/T$ 的关系图, 如图 6, 由斜率求得反应活化能 E_a 为 99.4 kJ/mol.

2.3 Cu 电极上金属镧的电化学沉积

金属镧的电沉积采用恒电位三电极体系, 工作电极为铜电极, 参比电极为钨丝, 对电极为铂电极, 体系温度为 323 K. 图 7 和图 8 为铜片电极在 -2.9 V 的

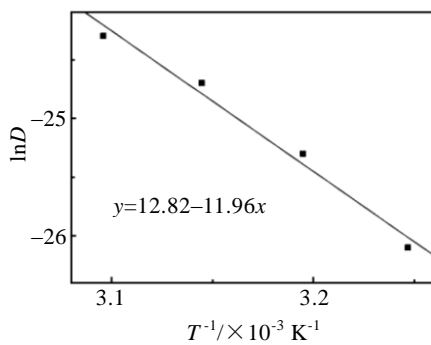


图 6 La(III)在离子液体 MPPiNTf₂ 中的 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系

Fig.6 Relationship between $\ln D$ and $1/T$ for La(III) in MPPiNTf₂

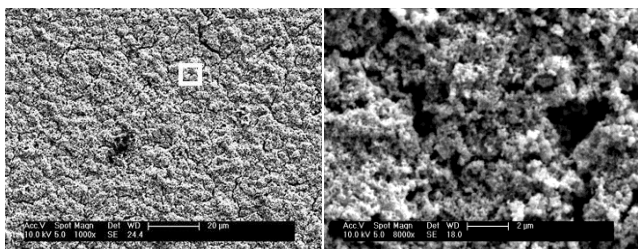


图 7 铜电极表面沉积金属镧后的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the metal lanthanum deposited on the copper electrodes

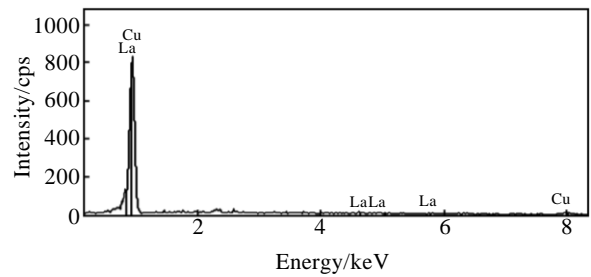


图 8 铜电极表面沉积金属镧后的 EDS 能谱

Fig.8 EDS spectrum of the metal lanthanum deposited on the copper electrodes

电位下沉积 3 h 后的 SEM 照片和 EDS 能谱。SEM 照片和 EDS 能谱表明, 在 -2.9 V (vs.Pd) 的电位下, 实现了金属镧的电沉积。

3 结 论

1) 可以使用离子液体 MPPiNTf₂ 作为电解质沉积出金属镧。

2) La (III) 在 MPPiNTf₂ 中铂电极上发生 La (III) → La (0) 的还原反应为不可逆过程, 其峰值电位在 -2.88 V (vs.Pd)。

3) La (III) 在离子液体 MPPiNTf₂ 中的扩散系数为 $2.79 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (323 K), 反应活化能为 99.4 kJ/mol。

参考文献 References

- [1] Liu Xuegang(刘学刚). *Journal of Nuclear and Radiochemistry* (核化学与放射化学)[J], 2009, 31(7): 36
- [2] Laidler J J, Battles J E, Miller W E. *Prog Nucl Energy*[J], 1997, 31(1): 131
- [3] Wei Yuezhou(韦悦周). *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2011, 23(7): 1272
- [4] Bhatt A I, May I, Volkovich V A et al. *Inorg Chem*[J], 2005, 44: 4934
- [5] Bhatt A I, Duffy N W, Collison D et al. *Inorg Chem*[J], 2006, 45: 1677
- [6] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2010, 399(1): 81
- [7] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K et al. *Electrochimica Acta*[J], 2009, 54: 4718
- [8] Legeai S, Diliberto S, Stein N et al. *Electrochem Commun* [J], 2008, 10: 1661
- [9] Zhang Qiuyue(张秋月), He Hui(何辉), Huang Xiaohong(黄小红) et al. *Electrochemistry*(电化学)[J], 2010, 16(1): 79
- [10] Kim Pyonghun(金炳勋), Xie Hongwei(谢宏伟), Gu Huimin

- (顾惠敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 599
- [11] Kim Pyonghun(金炳勋), Xie Hongwei(谢宏伟), Mao Jing(毛景) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 881
- [12] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K *et al. Radiation Physics and Chemistry*[J], 2011, 80(5): 643

Electrodeposition of Lanthanum in the Room Temperature Ionic Liquid MPPiNTf₂

Yang Feilong¹, Chen Chang'an¹, Wang Xiaoying¹, Zhang Guikai²

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)

(2. Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: This work applied lanthanide ions to simulate the actinides in order to use the room temperature ionic liquids as the electrolytes as a substitute for chloride high temperature molten salt to attain the goal of reducing the actinide such as uranium or plutonium in the nonaqueous reprocessing applications of spent nuclear fuel. The electrochemical behavior of La(III) in the ionic liquid, N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (MPPiNTf₂), has been investigated by cyclic voltammetry. The results indicate that the reduction of La(III) is irreversible. The diffusion coefficient and the energy of activation of La(III) in ionic liquid MPPiNTf₂ are 2.79×10^{-7} cm²/s at 323 K and 99.4 kJ/mol, respectively. Controlled potential electrolysis of a solution of La(III) in MPPiNTf₂ at -2.9 V (vs.Pd) results in the deposition of metallic lanthanum.

Key words: ionic liquid; spent fuel; lanthanum

Corresponding author: Yang Feilong, Master, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, P. R. China, E-mail: asddd108@163.com