

EuCl_3 在氯化 1-丁基-3-甲基咪唑中的电化学性质

张秋月, 何 辉*, 黄小红, 叶国安

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 应用循环伏安法研究了 Eu^{3+} 在亲水性离子液体—氯化 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIM]Cl)中的电极过程. 实验表明, 工作电极为玻碳电极时, [BMIM]Cl 的电化学窗口为 $-1.7 \sim 0.80 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中被还原为 Eu^{2+} , 此电极反应受电荷迁移和物质扩散共同控制. 当体系温度从 55°C 升高到 75°C 时, Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的扩散系数 D 从 $3.75 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 变化到 $1.32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, 该反应活化能 E_a 为 62.6 kJ/mol .

关键词: 离子液体; 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑; 铕; 循环伏安

中图分类号: O615.11

文献标识码: A

乏燃料后处理是核燃料循环过程中的必备技术环节, 它的主要任务是从反应堆用过的乏燃料中分离回收铀和钚. 高温熔盐电解技术是干法乏燃料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. 由于该工艺操作通常要在金属氯化物熔点以上进行, 一般温度达数百摄氏度. 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汽压升高, 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: 不挥发、不易燃、较好的热稳定性、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代替氯化物作为熔盐电解介质进行干法后处理, 则可预期这一工艺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有关应用离子液体作核燃料后处理中的研究, 尤其是干法后处理方面, 考察各种放射性核素在离子液体中的电化学性质^[1-11]. Bhatt A I 等^[7]研究了 3 种稀土元素即 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 等在离子液体

$[\text{Me}_3\text{N}^n\text{Bu}][\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 中的电化学性质, 结果发现 La^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 在该离子液体的电化学窗口内都能够被电还原为金属. Ryuji N 等^[12]研究了 Eu^{3+} 在铍类离子液体 demmaNTf₂ 和咪唑类离子液体 bmimNTf₂ 中的光谱和电化学性质. Rao C J 等^[13]利用循环伏安、计时电位和计时电流等方法系统研究了 Eu^{3+} 在离子液体 BMPyNTf₂ 中的电化学行为.

迄今有关离子液体([BMIM]Cl)中铕系元素和裂变元素电化学行为的研究不多, 为此, 作者开展了以铕作为裂变元素代表在离子液体([BMIM]Cl)中的电化学行为研究, 以期为进一步开发乏燃料干法后处理回收铀和钚研究提供有益参考.

1 实验部分

1.1 试 剂

氮-甲基咪唑(Alfa Aesar 公司, 纯度 99%), 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑(按文献[14]方法合成), 琼脂粉(北京奥博星生物技术有限公司), Eu_2O_3 (北京有色研究总院, 纯度 99.99%), 浓盐酸(化学纯), 氯代正丁烷(分析纯), 氯化钾(化学纯), 浓硫酸(化学纯), 氯化钠(化学纯), 以上产品除说明外, 均来自北京化工厂. EuCl_3 的浓盐酸溶液在 HCl 气体氛围下蒸干制得 EuCl_3 固体.

1.2 仪器与方法

使用 CHI660C 电化学工作站(上海辰华)测定伏安曲线. 三电极体系, 工作电极为玻碳电极(直径为 3.0 mm), 镀铂钛电极为对电极, 银/氯化银为参比电极(3 mol/L 的 KCl 溶液), 经自制的盐桥与电解池相连. 每次测量之前, 工作电极先经预处理, 即将玻碳电极用 1200 目的金相砂纸抛光, 再用 0.3 μm 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. 在玻璃电解池(自制)中装入一定量的研究溶液, 将氮气出口端通入到电解池底部, 通气 0.5 h, 用以除去离子液体中的微量氧. 然后将氮气出口端移到液面处, 既防止鼓出的气泡搅动溶液, 又使系统处于氮气保护之中. 电解池的温度由 HX-1050 恒温循环器控制(北京博医康实验仪器有限公司).

2 结果与讨论

2.1 [BMIM]Cl 的电化学窗口

电化学窗口是指阴离子开始发生氧化和阳离子开始发生还原的电位间隔. 测定电化学窗口最常用的方法是循环伏安法, 图 1 给出 70 $^{\circ}\text{C}$ 时纯 [BMIM]Cl 的循环伏安曲线.

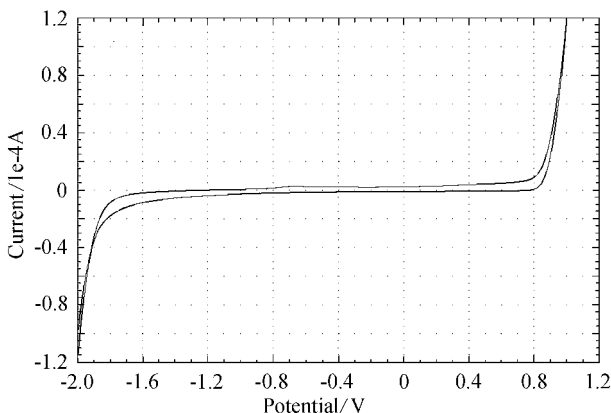


图 1 离子液体 [BMIM]Cl 的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of [BMIM]Cl glassy carbon as working electrode (0.071 cm^2), Ag/AgCl as reference electrode, sweep rate: 50 mV/s, 70 $^{\circ}\text{C}$

由图可见, 正方向扫描时, 阴离子 Cl^- 在正电位 0.80 V (vs. Ag/AgCl) 处开始被氧化; 反向扫描时, 阳离子 BMIM $^+$ 还原电位为 -1.7 V (vs. Ag/AgCl), 即离子液体 [BMIM]Cl 的电化学窗口为 2.5 V (vs. Ag/AgCl). 据此选择在 -1.7 ~ 0.80 V

电位区间研究 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的电极过程.

2.2 EuCl_3 在离子液体 [BMIM]Cl 中的循环伏安曲线

Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的循环伏安扫描如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 朝负向扫描时, Eu^{3+} 在 -0.60 V (vs. Ag/AgCl) 处开始被还原, 并在玻碳电极表面开始生成 Eu^{2+} , 还原电流开始增大. 在峰电位 E_{pc} -0.92 V (vs. Ag/AgCl) 处, 电流达最大. 此处, 电流峰的形成是两种相反因素共同作用的结果: 一方面随着电位向负方向逐渐增大, 电流逐渐增大; 另一方面电流增大加快了 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , 使得玻碳电极表面附近 Eu^{3+} 浓度下降, Eu^{2+} 浓度升高, 从而促使反应速率变慢, 抑制了电流的增大. 所以, 至电流达到最大值时, 电极表面 Eu^{3+} 浓度已耗尽为零. 朝正方向扫描时, 出现一个明显的氧化峰, 峰电位 E_{pa} 为 -0.58 V (vs. Ag/AgCl). 据 Bhatt A I 等^[7]报道, 在离子液体 [BMIM][N(CF $_3$ SO $_2$) $_2$] 中, Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 的还原峰电位 E_{pc} 为 -0.05 V (vs. Fe^+/Fe), 而 Rao C J 等^[13]则在 BMPyNTf $_2$ 中测得 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 的还原峰电位为 -0.45 V (vs. Fe^+/Fe), 与本文实验测定的峰电位值均有不同. 这主要与参比电极、 Eu^{3+} 浓度、离子液体种类、体系温度等有关.

2.3 扫描速率对循环伏安扫描的影响

在循环伏安测量方法中, 扫描速率 ν 对极化曲线的形状和数值有很大的影响. 图 3 为 Eu^{3+} 浓度

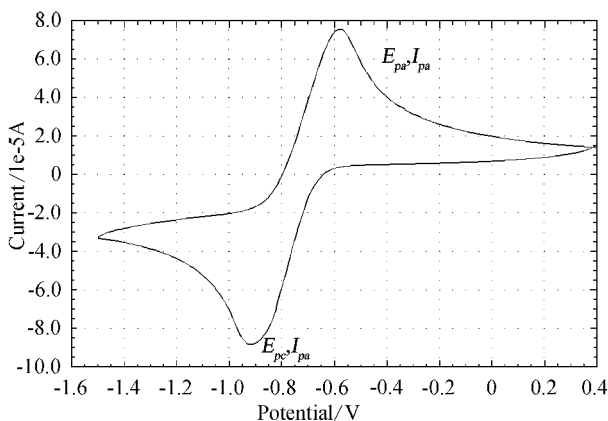


图 2 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of Eu^{3+} in [BMIM]Cl glassy carbon as working electrode (0.071 cm^2), Ag/AgCl as reference electrode, [Eu^{3+}]: 0.304 mol/L, sweep rate: 50 mV/s, 70 $^{\circ}\text{C}$

为 0.304 mol/L,体系温度为 70 ℃,工作电极为玻碳电极,参比电极为银/氯化银电极,在扫速 10 ~ 200 mV/s 时的循环伏安曲线.

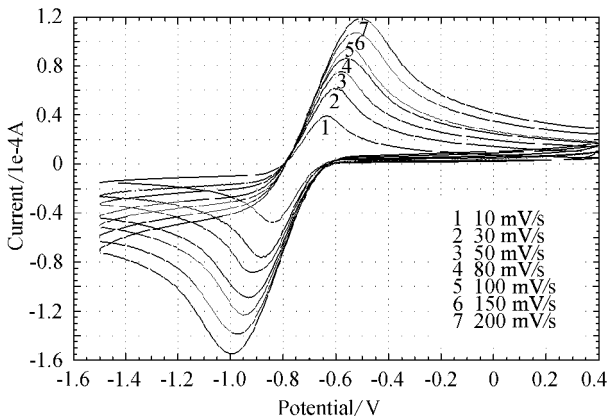


图 3 不同扫速 ν 下 Eu^{3+} 的循环伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of Eu^{3+} in [BMIM]Cl at various sweep rates and glassy carbon as working electrode (0.071 cm^2), Ag/AgCl as reference electrode $C_{\text{Eu}^{3+}}: 0.304 \text{ mol/L}$ 70°C

可以看出,在 10 ~ 200 mV/s 扫速范围内,随着扫速 ν 的增加,还原峰电流 I_{pc} 和氧化峰电流 I_{pa} 都增加. 以 $I_{pc} \sim \nu^{1/2}$ 作图,二者呈良好的线性关系(如图 4). 同时随着扫速 ν 的增加,还原峰电位 E_{pc} 逐渐负移,氧化峰电位 E_{pa} 逐渐正移,即峰电位差 $\Delta E_p (|E_{pc} - E_{pa}|)$ 增大,这是准可逆反应的特征. 而且该电极反应: $\text{Eu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$ 受电荷迁移和物质扩散共同控制.

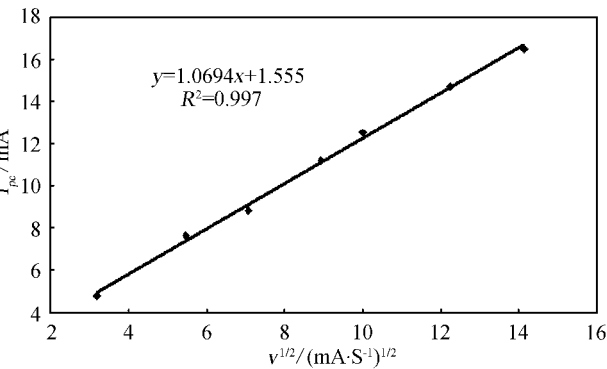


图 4 还原峰电流 I_{pc} 随扫速 ν 平方根的变化关系
Fig. 4 Variation of cathodic peak current with square root of sweep rate

2.4 温度对循环伏安扫描的影响

图 5 为不同温度下 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 离子液体中 (Eu^{3+} 浓度 0.304 mol/L) 玻碳电极上的循环

伏安曲线,扫描速率 50 mV/s,参比电极为银/氯化银电极. 由图可见,随着体系温度升高,还原峰电流 I_{pc} 和氧化峰电流 I_{pa} 都增大. 这可能是由于温度升高,离子液体 [BMIM]Cl 黏度逐渐变小,电导率增大引起;而且,温度升高,使电活性物质的动能增大,加快了扩散,反应速率随之变快,峰电流增大.

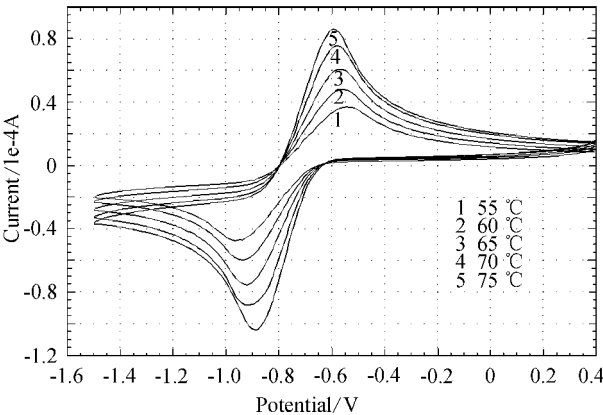


图 5 不同温度下 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 的循环伏安曲线
Fig. 5 Cyclic voltammograms of Eu^{3+} in [BMIM]Cl at various temperature and glassy carbon as working electrode (0.071 cm^2), Ag/AgCl as reference electrode $C_{\text{Eu}^{3+}}: 0.304 \text{ mol/L}$ sweep rate: 50 mV/s

从图 5 还可看出,升高体系温度,伏安曲线还原峰电位 E_{pc} 朝正方向移动,氧化峰电位 E_{pa} 逐渐向负方向移动,峰电位差 ΔE_p 减小. 表明 Eu^{3+} 的电极反应可逆性程度因体系温度上升而增加.

2.5 电极反应参数的测定

表 1 列出 Eu^{3+} 浓度为 0.304 mol/L 时,扫描速率 50 mV/s 不同温度下 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 离子溶液中的循环伏安数据. 表中氧化峰电流和还原峰电流的比值 $|I_{pa}/I_{pc}|$ 乃根据 Nicholson 公式校正^[15-16],

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = \frac{(I_{pa})_0}{I_{pc}} + \frac{0.485 (I_{sp})_0}{I_{pc}} + 0.086 \quad (1)$$

式中 I_{pa} 和 I_{pc} 分别表示校正的氧化峰电流和还原峰电流; $(I_{pa})_0$ 为未校正阳极峰电流; $(I_{sp})_0$ 为换向电位 E_A 处的电流. 从表中可以看出, $|I_{pa}/I_{pc}|$ 比值在 1 附近,说明电荷传递系数 α 可能为 0.5^[4]. 峰电位之差 ΔE_p 在 294 ~ 420 mV 之间,而根据文献可知,转移一个电子的可逆反应在 343 K 时 ΔE_p 为 65 mV^[15],再次说明 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的电

极反应为准可逆反应,受物质扩散和电极表面的电迁移共同控制.

对不可逆电极反应(也适用于准可逆反应),还原峰电位 E_{pc} 和 $E_{p/2c}$ 的差具有如下关系:

$$E_{p/2c} - E_{pc} = \frac{1.857RT}{\alpha n_a F}$$

(2)

此处 $E_{p/2c}$ 表示与 I_{pc} 的半值 $I_{p/2c}$ 相对应的电位, F 为法拉第常数 $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$; R 为标准气体常数 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为体系绝对温度(K); α 为传递系数,是能量对称性的度量; n_a 为控制步骤的反应电子数,一般说 n_a 不一定等于 n (电极反应的电子转移数). 根据上式,结合表 1 数据,可以算出不同温度下的 αn_a 值,见表 2.

不可逆反应的还原峰电流 I_{pc} 的表达式如下:

$$I_{pc} = 0.4958 \times 10^{-3} n F^{3/2} A (RT)^{-1/2} D^{1/2} C^* \nu^{1/2} (\alpha n_a)^{1/2}$$

(3)

式中 I_{pc} 为还原峰电流(A); n 为电极反应的电子转移数; A 为工作电极面积(cm^2); T 为体系绝对温度(K); D 为氧化物的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C^* 为氧化物的内部浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); ν 为电位扫描速率($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). 依照式(3)和表1、表2数据,算得各个温度下 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的扩散系数,见表 3. 如表,在同一温度下, Eu^{3+} 的扩散系数计算值小于 Rao C J 等报道的值,可能是由于本文使用的离子

液体 [BMIM]Cl 黏度大于 BMPyNTf₂ 的黏度(同一温度).

扩散系数与温度的关系可由 Arrhenius 方程表示^[4]:

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

(4)

式中 E_a 为扩散活化能. D_0 为指前因子,取自然对数,得:

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

(5)

根据上式,作 $\ln D \sim 1/T$ 图,由图 6 可见 $\ln D_0$ 和 $1/T$ 呈良好的线性关系,其线性回归方程为

$$y = -7.53 \times 10^3 x + 3.59 (R^2 = 0.982)$$

(6)

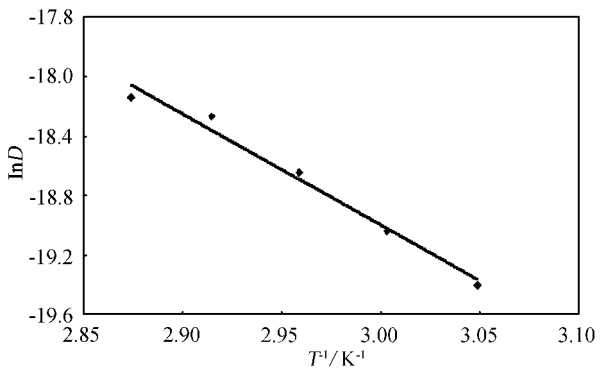


图 6 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中扩散系数的自然对数 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 6 Relationship between $\ln D$ and $1/T$ in [BMIM]Cl

表 1 Eu^{3+} 浓度 0.304 mol/L,扫速 50 mV/s,不同温度下的循环伏安数据

Tab. 1 Cyclic voltammetric data for Eu^{3+} in [BMIM]Cl at various temperatures, sweep rate 50 mV/s

T/K	E_{pc}/V	$\Delta E_p/\text{mV}$	$-I_{pc}/\mu\text{A}$	$ I_{pa}/I_{pc} $
328	-0.965	420	47.56	1.067
333	-0.937	379	59.85	1.075
338	-0.922	354	75.47	1.074
343	-0.917	339	88.46	1.120
348	-0.887	294	104.0	1.082

表 2 不同温度下的 αn_a 值

Tab. 2 The value of αn_a at various temperatures

T/K	328	333	338	343	348
αn_a	0.322	0.360	0.386	0.376	0.460

表 3 不同温度下 Eu^{3+} 在 [BMIM]Cl 中的扩散系数

Tab. 3 The diffusion coefficients of Eu^{3+} in [BMIM]Cl at various temperatures

T/K	328	333	338	343	348
$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^9$	3.75	5.36	8.04	11.6	13.2

求得活化能 E_a 约为 62.6 kJ/mol, 从而式(4)中的扩散系数与温度的 Arrhenius 关系式可表示为:

$$D = 36.1 \exp(-7.53 \times 10^3/T) \quad (7)$$

3 小 结

1) 以玻碳电极为工作电极时, 离子液体 [BMIM]Cl 的电化学窗口为 -1.7 V ~ 0.80 V (vs. Ag/AgCl).

2) Eu^{3+} 在离子液体 [BMIM]Cl 中的电极反应为转移一个电子的准可逆反应, 电极反应受电荷迁移和物质扩散共同控制. 在扫速为 50 mV/s, 体系温度 70 °C 下, Eu^{3+} 浓度为 0.304 mol/L 时, 循环伏安扫描于 -0.917 V (vs. Ag/AgCl) 处出现一还原峰, -0.578 V (vs. Ag/AgCl) 处出现一氧化峰.

3) Eu^{3+} 在离子液体 [BMIM]Cl 中的极化曲线与扫描速率、体系温度等密切相关. 扫速越大, 体系温度越低, 电极反应越趋向于不可逆.

4) 测得 αn_a 乘积为 0.376, 当体系温度从 55 °C 升高到 75 °C 时, Eu^{3+} 在离子液体 [BMIM]Cl 中的扩散系数 D 从 $3.75 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 变化到 $1.32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. 电极反应活化能 E_a 为 62.6 kJ/mol.

参考文献 (References):

- [1] 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.
- [2] Noriko A, Masayuki H, Yoshiyuki Y, et al. Application of ionic liquids to pyrochemical reprocessing methods—electrochemical properties of uranyl ion in ionic liquids [J]. *Proceedings of Global 2005*, Oct 9-13 458.
- [3] 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.
- [4] 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]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52 3006-3012.
- [5] 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 [BuMelm][Tf₂N] and [MeBu₃N][Tf₂N] [J]. *Inorg*

Chem 2005 44 9497-9505.

- [6] Bhatt A I, Duffy N W, Collison D, et al. Cyclic voltammetry of Th(IV) in the room-temperature ionic liquid [Me₃NnBu][N(SO₂CF₃)₂] [J]. *Inorg Chem*, 2006, 45 1677-1682.
- [7] Bhatt A I, May I, Volkovich V A, et al. Structural characterization of a lanthanum bistriflimide complex, $\text{La}(\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2)_3(\text{H}_2\text{O})_3$, and an investigation of La, Sm, and Eu electrochemistry in a room-temperature ionic liquid, [Me₃NnBu][N(SO₂CH₃)₂] [J]. *Inorg Chem*, 2005 44:4934-4940.
- [8] Chen P Y, Hussey C L. Electrochemistry of ionophore-coordinated Cs and Sr ions in the tri-*n*-butylmethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2005 50:2533-2540.
- [9] Jayakumar M, Venkatesan K A, Srinivasan T G. Electrochemical behavior of fission palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. *Electrochimica Acta*, 2007 52:7121-7127.
- [10] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Treatment of tissue paper containing radioactive waste and electrochemical recovery of valuables using ionic liquids [J]. *Electrochimica Acta*, 2007 53:1911-1919.
- [11] Giridhar P, Venkatesan K A, Reddy B P, et al. Recovery of fission palladium by electrodeposition using temperature ionic liquids [J]. *Radiochim Acta*, 2006 91:131-136.
- [12] Ryuji N, Makoto A, Takaumi K, et al. Spectroscopic and electrochemical properties of europium(III) ion in hydrophobic ionic liquids under controlled condition of water content [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007 431:221-225.
- [13] Rao C J, Venkatesan K A, Nagarajan K, et al. Electrochemical behavior of europium(III) in *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [J]. *Electrochimica Acta*, 2009 54:4718-4725.
- [14] Deng Y Q. Ionic liquid-property preparation and application [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006. 11-12.
- [15] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical methods fundamentals and application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 166-167.
- [16] Hu H L, Li N. *Electrochemical measure* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2007. 169-171.

Electrochemical Behavior of Europium(III) in 1-butyl-3-methylimidazolium

ZHANG Qiu-yue , HE Hui* , HUANG Xiao-hong , YE Guo-an

(China Institute of Atomic Energy , Department of Radiochemistry , Beijing 102413 , China)

Astract: The electrochemical behavior of EuCl_3 in 1-butyl-3-methylimidazolium chlorid([BMIM]Cl) has been investigated in the temperature range of 328 ~ 348 K by cyclic voltammetry. Influences of scan speed and temperature in [BMIM]Cl have been examined. The electrochemical window of [BMIM]Cl was $-1.7 \text{ V} \sim 0.80 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) ,when the working electrode was glassy carbon electrode. Eu^{3+} in [BMIM]Cl underwent a single step one-electron transfer reduction to Eu^{2+} ,which is quasi-reversible reaction controlled by both electron transfer and diffusion of ions. The diffusion coefficient of Eu^{3+} in [BMIM]Cl increased with increase of temperature from $3.75 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 328 K to $1.32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 348 K and the activation energy was found to be 62.6 kJ/mol.

Key words: room temperature ionic liquid; [BMIM]Cl; europium; cyclic voltammetry