



# 铜系元素在熔盐体系中的电化学及萃取特性研究进展

李瑞瑞 周彦同 夏良树\* 肖益群 李广

(南华大学核科学技术学院 湖南 衡阳 421001)

**摘要** 熔融盐是一类非水溶剂,分为高温熔盐、室温熔盐和低温熔盐。作为反应介质和电解介质,因其优良性能,可以溶解很多难溶于水的活泼金属。近年来,该领域的研究热点是将熔盐作为干法后处理的电解质分离和回收铜系元素。本文综述了铜系元素在高温熔盐中的电化学行为、热力学等物理特性,介绍了近几年室温离子液体(RTILs)的研究进展及铜系元素在RTILs中萃取特性的最新研究成果,展望了熔盐体系未来的研究方向。

**关键词** 高温熔盐;室温离子液体;铜系元素;电化学;萃取

中图分类号:O645.4

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2015)01-0001-09

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.01.140106

随着世界能源和环境问题的日益凸显,作为一种安全清洁的能源,核能在电力供应中所占的比重逐年上升。核燃料的循环利用是保证核能可持续发展的关键,建立一个独立、完整和先进的核燃料循环工业体系对我国核工业的快速、持续发展至关重要。在这个循环体系中,乏燃料后处理是确保我国核能可持续发展的关键环节。全世界每年产生的乏燃料约为11000 tHM,目前乏燃料的累计存量已经超过150000 tHM,乏燃料中含有大量U、Pu、次铜系元素(MA)和裂变产物(FP),其中MA和FP对地球生物和环境造成长期的潜在危害,故乏燃料的处理处置已经成为制约核能可持续发展的关键问题之一。

乏燃料后处理是对核电站卸出的乏燃料元件进行处理、分离并回收未烧尽的铀和新生成的钚,同时对放射性废物进行处理,以满足处置要求的一种处理方式<sup>[1]</sup>。后处理技术根据使用介质的不同可分为使用水溶液的湿法和不使用水溶液的干法,湿法主要有溶剂萃取法(液液萃取法)、离子交换法和沉淀法等;干法主要有熔盐电解法、液态金属还原法和氟化物挥发法等。干法后处理技术具有分离燃耗深、冷却期短、钚含量高(尤其是快堆乏燃料)等优点,近年来已成为乏燃料后处理领域的研究热点,世界上的主要核能大国均投入大量人力物力开展干法后处理技术研究,并将主要精力集中在以熔盐电解法为基础的干法后处理流程的研发上。铜系元素是乏燃料后处理的主要对象,本文将综述铜系元素在高温熔盐中的电化学行为、热力学等物理特性,介绍近几年国内外室温离子液体及铜系元素在RTILs中的萃取特性的最新研究成果,提出熔盐体系未来的研究方向,为从事乏燃料后处理研究的科技工作者建立基于RTILs的新型后处理技术提供基础理论研究依据。

## 1 熔盐概述

熔融盐是一类非水溶剂,作为反应介质和电解介质,用于冶金、表面处理、电池、能源、合成化工材料、原子能等领域。熔盐又分为低温熔盐、室温熔盐、高温熔盐,三者之间并无明显的界限<sup>[2]</sup>。熔盐电解法分为高温熔盐电解和室温熔盐电解。高温熔盐电解是目前干法回收的重要技术之一,它是指先将乏燃料溶解到金属氯化物的高温熔盐中,利用电沉积的方式,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,对设备的要求及能耗极高,具有耐辐照、低临界风险、放射性废物少、流程简单等优点,可适用于金属燃料、氯化物燃料及氧化物燃料等多种形态的燃料处理<sup>[3]</sup>;但

2014-03-31 收稿,2014-07-14 修回,2014-08-14 接受

湖南省自然科学基金与衡阳市自然科学基金联合基金项目资助(14JJ5019)

通讯联系人:夏良树,教授; Tel:0734-8282275; Fax:0734-8282251; E-mail:xls1966@hotmail.com; 研究方向:核应用化学

该工艺存在操作温度高、熔融卤化物及液态金属对材料腐蚀严重、分离性能低等缺点<sup>[4]</sup>。

离子液体(RTILs),也叫室温熔融盐,由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的盐类<sup>[5]</sup>,在室温下成液体状态,它融合了高温熔盐和水溶液的优点:导电性好、不挥发、热稳定性好、电化学窗口宽等<sup>[6]</sup>,在室温下就可得到在高温熔盐中电沉积才能得到的金属和合金。因此,若能用其代替碱金属氯化物熔盐作为熔盐电解技术的介质来分离和回收铀、钚和其它裂变产物,将从根本上解决其所面临的高温 and 材料腐蚀问题,对以熔盐电解为基础的干法后处理具有划时代的意义<sup>[7]</sup>。然而,该技术生产成本高,很难合成集高电导率、高稳定性、宽电化学窗口等诸多优点为一体的 RTILs,故 RTILs 在乏燃料后处理技术中的大规模工业化应用尚不成熟<sup>[8]</sup>。

## 2 锕系元素在高温熔盐中的研究进展

自 20 世纪 60 年代以来,各国相继研究过多种干法后处理技术,比较有发展前景的方法是金属燃料和氧化物燃料的熔盐电解精炼法。锕系元素是乏燃料后处理的主要对象,对锕系元素尤其是铀和钚的萃取分离是乏燃料后处理的主要任务。目前,很多研究团队均在在进行锕系元素在高温熔盐中的相关性质的研究工作。

### 2.1 锕系元素在高温熔盐中的电化学行为

近年来,国内外学者采用循环伏安法和计时电流法研究了 U、Pu、Np 和 Th 等锕系元素在氟化物或氯化物熔盐中的电化学行为,得到了电流密度、电极电势、扩散系数等电化学参数,探讨了反应机制,分析了高温熔盐处理乏燃料的可行性。由于钚的强放射性,关于钚在高温熔盐中的电化学行为研究的文献报道不是很多。Serp 等<sup>[9]</sup>采用循环伏安、计时电势等技术研究了钚离子在 LiCl-KCl 熔盐中的电化学行为,在 733 K 时, $\text{Pu}^{3+}$  扩散系数为  $D_{\text{Pu}^{3+}} = 2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,标准电势为  $-2.796 \text{ V}$  ( $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-$  为参比电极),  $\text{Pu}^{3+}$ -Pu 反应是简单的一步反应机制,通过  $\text{Pu}^{3+}$ -Pu 形成自由焓估算  $\text{Pu}^{3+}$  离子的活度系数。用类似的方法,Iizuka 等<sup>[10]</sup>重点研究了电流密度对收集速率的影响,当阴极电流密度低于  $4 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$  时,钚的回收率接近 100%,在更高电流密度时,由于锂和液态镉阴极(LCCs)陶瓷部分反应致使钚的回收率下降,发现阴极电流密度与熔盐中钚离子的浓度成正比,由 LCCs 电极上实验数据外推出 Pu 的收集速率为 324 g/h,且在 LCCs 底部钚是以  $\text{PuCd}_6$  的形式沉淀,该实验首次推导出 Pu 的收集速率,为研究其它锕系元素提供了有益的参考。Cassayre 等<sup>[11]</sup>在熔融 LiCl-KCl 合金中使用循环伏安和计时电流法研究了钍离子的还原机制和扩散系数,观察到 Th 在熔盐中只有一个稳定价态,还原到 Th 金属是一步反应机制,在 723 K 时,Th 的扩散系数  $D_{\text{Th}} = (3.15 \pm 0.15) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,标准电动势  $E_{\text{ThCl}_4/\text{Th}}^0 = -2.582 \text{ V}$  ( $\text{Cl}_2\text{-Cl}^-$  为参比电极),活度系数  $\gamma_{\text{ThCl}_4}^{(732 \text{ K})} = 4.6 \times 10^{-4}$ 。在该实验的基础上,王喆等<sup>[12]</sup>确定了钍在 LiCl-KCl 熔盐中的稳定价态是正四价, $\text{Th}^{4+}$  在阴极是 4 电子转移的一步电解过程,发现  $\text{Th}^{4+}$  在 Mo 电极上电解过程受离子扩散控制,获得了扩散系数随温度变化的经验公式和形式电势的经验公式。因不同电解质和电极对分离和回收锕系元素有很大的影响,所以很多研究者关心其对钍离子电化学行为的影响。Chamelot 等<sup>[13]</sup>研究了氟化物熔盐  $\text{LiF-CaF}_2$  中,不同电极(惰性 Mo 和活性 Ni)上  $\text{Th}^{4+}$  的电化学行为,研究表明  $\text{Th}^{4+}$  以  $\text{ThO}_2$  形式沉淀,形成中间可溶性产物  $\text{ThOF}_2$ ,在活性电极(Ni 和 Bi)电解还原  $\text{Th}^{4+}$  时,形成 Ni-Th 和 Bi-Th 的化合物。该实验创新性地研究了氟化物熔盐 and 不同电极对锕系元素电化学行为的影响,为后来的研究者指出了新的研究方向。

在高温熔盐中对铀的电化学行为的研究一直是锕系元素研究的热点。Iizuka 等<sup>[14]</sup>使用电化学方法从熔融盐或液态金属镉中回收锕系元素,验证了从液态镉层电迁移铀和从熔融盐电解质中电解还原铀,并成功地回收铀,进一步验证了从高温熔盐中回收锕系元素的可行性。Reddy 等<sup>[15]</sup>使用高温熔盐原电池测量方法测出 U-Ga 合金的吉布斯自由能和电动势,首次确定了  $\alpha\text{-U}$  和液态镓组成的合金  $\text{UGa}_3$ 、 $\text{UGa}_2$  和  $\text{U}_2\text{Ga}_3$  的吉布斯自由能分别为  $(-44.1 \pm 0.016) \text{ T}$ 、 $(-46 \pm 0.017) \text{ T}$  和  $(-46.3 \pm 0.017) \text{ T} \text{ kJ/mol}$ ,并获得铀在液镓中的偏摩尔过剩自由焓和偏摩尔焓,但并没得出准确的电动势数值。国内学者对铀在高温熔盐中的电化学行为也进行了相关性质的研究,如高繁星等<sup>[16]</sup>研究了 LiCl-KCl 熔盐中铀的电化学

行为;刘刘等<sup>[17]</sup>在 1073 K,采用循环伏安法和计时电流法研究了 U 在氟化物 LiF-NaF-UF<sub>4</sub>熔盐中的电化学还原机理,得出 U<sup>4+</sup>在氟化物熔盐中的还原分两步即 U<sup>4+</sup> + e<sup>-</sup> = U<sup>3+</sup>, U<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup> = U,这两个还原过程均为扩散控制且可逆,扩散系数 D<sub>U<sup>4+</sup></sub> = 2.58 × 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s。

能否成功实现锕系元素的相互分离是高温熔盐电解法用于乏燃料干法后处理的关键,因此,很多研究者都进行了深入的研究。Shirai 等<sup>[18]</sup>在不同温度下的 LiCl-KCl 熔盐中,在 W 和 Mo 工作电极下,通过循环伏安法研究了 U 和 Pu 的电沉积和溶解行为,伏安图表明, U<sup>3+</sup>/U 和 Pu<sup>3+</sup>/Pu 可能是准可逆的, U<sup>4+</sup>/U<sup>3+</sup>是可逆的,且在沉积电势下形成 U 和 Pu 的吸收峰和解吸峰。随后 Sakamura 等<sup>[19]</sup>在 LiCl-KCl 熔盐中通过电解精炼法从稀土金属中分离锕系元素并测量 U、Pu、Np 和 Am 的标准电势,结果表明, Am 是最难回收的。镅的伏安图有两个阴极峰表明 Am<sup>3+</sup>/Am<sup>2+</sup>, Am<sup>2+</sup>/Am 分两步还原, Am<sup>2+</sup>/Am 的标准电势为 -1.642 V。Souček 等<sup>[20]</sup>研究了裂变产物在熔盐 LiF-NaF-KF 中的电化学分离方法,分析选择性分离锕系(U, Th)和镧系(Nd, Eu, Gd)的可行性,根据研究的最新结果讨论不同电化学技术的适用性,并列出了熔盐反应堆燃料循环的基本流程图。

## 2.2 锕系元素在高温熔盐中的热力学和其它物理学特性

关于锕系元素在高温熔盐中的热力学和其它物理学特性研究的文献报道较少,研究方法基本相似。Lambertin 等<sup>[21]</sup>采用循环伏安法和计时电流法研究用高温化学法分离钷的热力学的可行性,得出 Pu 在液镓中的活度系数是 lg(γ<sub>Pu, Ga</sub>) = (-7.3 ± 0.5),发现液镓是分离 Pu 和 Ce 的理想溶剂。Van der Meer 等<sup>[22]</sup>研究氟化物熔盐处理核燃料的热力学和物理学特性,综述了 LiF-BeF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>这个三元系的一些重要特征,并指出其典型的组成为 0.717LiF-0.16BeF<sub>2</sub>-0.12ThF<sub>4</sub>-0.003UF<sub>4</sub>,蒸汽压是 10<sup>-8</sup> ~ 10<sup>-6</sup> bar,熔合的温度是 794.5 K,与理论值一致,并且纯氟化物组件的密度和液体混合物的密度呈线性关系。Rance 等<sup>[23]</sup>探讨了后处理铈的工艺流程可行性的相关问题并绘制了 U、Pu、Am 等核素在后处理工艺走向流程图,分析比较<sup>237</sup>Np 与其它裂片核素的性质(表 1),发现预期质量的铈与高活性废物转化为陶瓷废料的过程中产生的裂变产物相结合,但还没有文献报道称铈的分离或转移不会发生,也没有进行下一步的研究,但这一发现对研究锕系元素在高温熔盐中的电化学行为提供了新的启发。

表 1 <sup>237</sup>Np 与其它裂片核素性质的比较<sup>[23]</sup>

Table 1 Properties of <sup>237</sup>Np compared to other fissile materials<sup>[23]</sup>

Nuclide	Half-life/a	Bare critical mass/kg	Heat emission rate/(Watts·kg <sup>-1</sup> )	Spontaneous neutron emission rate/(n·kg <sup>-1</sup> ·s)	Gamma ray dose rate/(mSv·h <sup>-1</sup> ·kg at 1 cm)
<sup>235</sup> U	7.038 × 10 <sup>8</sup>	50	negligible	negligible	negligible
<sup>237</sup> Np	2.14 × 10 <sup>6</sup>	60	negligible	negligible	1.04
<sup>239</sup> Pu	24 119	10	1.9	0.023	0.05
<sup>240</sup> Pu	6 564	40	7	1 020	0.1
<sup>241</sup> Am	433	70	114	1 375	50

## 3 锕系元素在室温离子液体(RTILs)中的研究进展

RTILs 具有电导率高、电化学窗口宽、熔点低、辐照稳定性好等优点,使其可以作为独特溶剂进行电化学研究,并且在 RTILs 合成过程中引入特定的官能团,形成任务专一型的离子液体,即功能化离子液体(TSIL)<sup>[6]</sup>,提高其对目标金属离子的萃取率和选择性。用 RTILs 代替氯化物熔盐作为熔盐电解质来进行干法后处理,是解决高温强腐蚀问题的重要方向<sup>[7]</sup>。因此,很多研究者均开展了锕系元素在 RTILs 中萃取特性的研究。

### 3.1 锕系元素在 RTILs 中的电化学的研究进展

近年来,RTILs 因其独特的性能成为乏燃料后处理领域的研究热点。国外的 Céline 等<sup>[24]</sup>使用玻碳电极研究了 U<sup>6+</sup>的氯化物的氧化还原特性,在 4 种新型离子液体中使用循环伏安法揭示了两个主要的氧化还原电对即 U<sup>5+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>-</sup>/U<sup>4+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup> 和 U<sup>4+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup>/U<sup>3+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup>,离子配对的强弱与离子液体阳离子的性质有关,且遵循 U<sup>5+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>-</sup> < U<sup>4+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>2-</sup> < U<sup>3+</sup> Cl<sub>6</sub><sup>3-</sup> 的顺序。Joseph 等<sup>[25]</sup>首次尝试在氯化 1-丁基-3-甲基-咪唑盐

( $C_4\text{mimCl}$ )为稀释剂的 RTILs 中,通过氯化反应溶解铀的氧化物  $\text{UO}_2$  和  $\text{UO}_3$ ,利用循环伏安法研究  $\text{U}^{6+}$  的电化学行为,结果显示,因  $\text{UO}_2^{2+}$  控制电势电解沉积  $\text{UO}_2$ ,致使在  $-1.0\text{ V}$  (*vs Pt*) 循环伏安图有显著的阴极峰,经  $\text{UO}_3$  电解后的溶液比  $\text{UO}_2$  回收的金属铀多。但国内对锕系元素在 RTILs 中电化学特性的研究开展的实际性工作并不多,大多是根据国外的研究成果进行一些文献综述或探索性工作。袁立永等<sup>[26]</sup>综述了近年来 RTILs 用于核燃料水法和干法后处理的基础研究成果,对离子液体辐射效应的研究为室温熔盐电解乏燃料提供了新思路。杨飞龙等<sup>[7]</sup>进一步综述了镧系元素和锕系元素在 RTILs 中电化学方面的研究状况。他们的工作为锕系元素在 RTILs 中电化学特性的研究提供了有益的参考。张秋月等<sup>[27]</sup>使用循环伏安和计时电势等方法研究了镧系元素  $\text{Eu}^{3+}$  和锕系元素  $\text{U}^{6+}$  在亲水性离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 ( $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ ) 中的电极过程。观察玻碳电极为工作电极时,  $[\text{BMIM}]\text{Cl}$  的电化学窗口为  $-1.7 \sim -0.8\text{ V}$  (*vs. Ag/AgCl*),  $\text{UO}_2^{2+}$  通过  $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{e}^- = \text{UO}_2$  的可逆反应还原为  $\text{UO}_2$ ,并获得  $\text{UO}_2^{2+}$  的扩散系数和活化能。

### 3.2 锕系元素在 RTILs 中的萃取特性的研究进展

目前,对锕系元素在 RTILs 中萃取特性的主要研究工作是合成功能化的离子液体(TSIL),探索不同的稀释剂和萃取剂对锕系元素的萃取能力,寻求合成最好的 RTILs 来分离和回收锕系元素。在 RTILs 中对 Am 的研究一直都很活跃,并为研究其它锕系元素提供理论指导。Senqupta 等<sup>[28]</sup>使用 RTILs 从放射性废物中回收 Am,使用了侧链长度不同的离子液体  $C_n\text{mim}^+\text{PF}_6^-$  ( $n=4,6,8$ ) 与萃取剂  $0.01\text{ mol/L}$  二甘醇胺(TODGA)(图 1),结果表明分配系数  $D_{\text{Am}}$  分别为 102、34 和 74,Am 的萃取能力随 3 种稀释剂酸度的增加而减小,在 RTILs 中,  $\text{Am}^{3+}$  的萃取能力显著提高,但 RTILs 较高的粘度系数是萃取动力学较慢的原因,并指出能从包含 U、Pu 和 Am 的放射性废物中选择性分离 Am,实现了 Am 与体系的分离,进一步验证了 RTILs 用于乏燃料分离的可行性。Pribylovad 等<sup>[29]</sup>将质量分数为 1% ~ 5% 的 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺 ( $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) 添加到二苯二丁基甲酰甲基磷化氢的氧化物 ( $\text{Ph}_2\text{Bu}_2$ ),发现从硝酸中萃取 Am 的分配系数提高了 2 个数量级,实验结果表明,3 个  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2$  配体结合在 Am 的周围,2 个与  $\text{NO}_3^-$  结合,1 个与 RTIL 阴离子结合。Panja 等<sup>[30]</sup>研究了  $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$  的萃取行为,确定在 RTILs 中是阳离子交换机制,在 RTILs 中烷基碳链的长度对 TODGA 的萃取性能方面具有重要作用,同时也影响分配系数,虽然在酸度条件下,反萃很难取得较高分配系数值,但是具有良好发展前景的是在碳酸胍下使用络合剂乙二胺四乙酸(EDTA)或二乙烯三胺五乙酸(DTPA)进行反萃,对如何提高反萃能力给予了方向性指导。Patil 等<sup>[31]</sup>在硝酸介质中,将两种二酰胺溶解在 RTILs ( $C_n\text{mimNTf}_2$ ) ( $n=4,6,8$ ) 中,研究溶剂萃取锕系离子如  $\text{Am}^{3+}$ 、 $\text{U}^{6+}$ 、 $\text{Np}^{4+}$ 、 $\text{Np}^{6+}$  和  $\text{Pu}^{4+}$ ,研究各种参数对萃取金属离子的影响,对比两种萃取剂的萃取能力和抗辐解退化能力,并得出二者的降解产物,1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺 ( $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ) 萃取  $\text{Am}^{3+}$  整个过程不到 30 min。该实验首次报道了萃取平衡时间,在探究新的 RTILs 的过程中,取得了突破性的成果,进一步验证了从 RTILs 中萃取锕系元素的可行性。

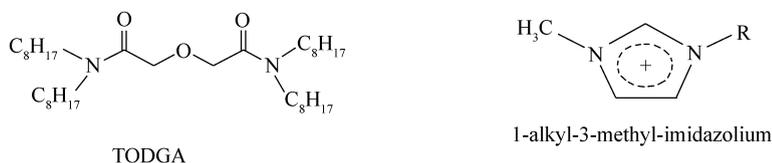


图 1 TODGA 和  $C_n\text{mim}^+$  的结构式<sup>[28]</sup>

Fig. 1 Structural formula of TODGA and  $C_n\text{mim}^+$  <sup>[28]</sup>

在 RTILs 中对铀的研究一直都是锕系元素的重点,除了研究它的电化学行为外,还研究了在功能化离子液体(TSIL)中的氧化物、热力学和氧化还原性质等,并取得很多创新的实验成果,为研究其它锕系元素提供新的研究思路。刘浩等<sup>[32]</sup>研究磷酸三丁酯/1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{TBP}/[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ ) 和磷酸三丁酯/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{TBP}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ ) 在萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  中的相关性质。研究表明,疏水性强的  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  有更好的萃取  $\text{UO}_2^{2+}$  的能力,但当  $c(\text{HNO}_3)_{\text{ini}} > 4\text{ mol/L}$  时,所合成的咪唑类离子液体不稳定,萃取过程中容易出现第三相,并伴有白色沉淀析出。因此

合成在酸性条件下稳定、疏水性强的 RTILs 有利于铀酰离子的萃取, 这为后来研究者合成 RTILs 提供了很好的参考依据。李宏宇等<sup>[33]</sup>介绍了近几年 RTILs 在放射性核素分离中的研究进展, 并首次提出提高反萃取能力是降低成本、实现 RTILs 循环利用的关键。褚泰伟等<sup>[34]</sup>进一步研究了负载有机相为 TBP- $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、TBP- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$  和季胺类离子液体三辛基甲基氯化铵(TBP- $[\text{N}_{8881}][\text{Cl}]$ )时, 发现季胺类离子液体萃取铀酰离子的分配比高于咪唑类, 碳酸胍能从 3 种离子液体中定量反萃 U, 从而解决了 RTILs 萃取铀酰离子的反萃和 RTILs 循环使用的问题。Chen 等<sup>[35]</sup>首次合成了含羧基官能团的磷类离子液体 1-羧基-*N,N,N*-三甲基磷双三氟甲基黄酰亚胺[HCTMP][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ], 这是一种新型的 TSIL, 能使成核作用定向形成单体的或二聚的铀酰化合物, 比其它的铵类似物有更宽的电化学窗口和更低的熔点, 并显示出与  $\text{U}^{6+}$  更强的结合力。Hatchett 等<sup>[36]</sup>首次把铀和超铀元素溶解在含臭氧组分的溶液中, 从 TSIL 中回收和萃取乏燃料中的锕系元素, 该实验首次提供了测量 RTILs 中不同氧化态铀的金属沉积物的热力学特性的方法。

对 Pu 的分离也是乏燃料后处理的关键步骤, 因其强放射性, 在 RTILs 中对 Pu 的研究文献报道较少, Huang 等<sup>[37]</sup>研究发现, 在 RTILs 中, 稀释剂为 1-己基-3 甲基咪唑-双(三氟甲基磺酰)亚胺盐( $\text{C}_6\text{mimTf}_2\text{N}$ ), 萃取剂为 TODGA, 从水相硝酸中萃取  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  的萃取百分数超过 99%, 在 0.1 mol/L TODGA/ $\text{C}_6\text{mimTf}_2\text{N}$  中, 遵循阳离子交换机制,  $\text{Pu}^{4+}$  被萃取到 RTILs 相的形式是  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)(\text{TODGA})]^{3+}$ , 获得了萃取反应方程和热力学平衡常数的参数。随着钍基熔盐堆的发展, 作者认为应更加重视对 Th 相关性质的研究, Shiri-Yekta 等<sup>[38]</sup>研究了 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐( $[\text{C}_4\text{mim}^+][\text{PF}_6^-]$ )为稀释剂的 RTILs, 在没有萃取剂时能从硝酸钠溶液中有效萃取  $\text{Th}^{4+}$ , 不萃取  $\text{Eu}^{3+}$ , 又以三正锌基氧化磷(TOPO)为萃取剂, 从硝酸介质中萃取  $\text{Th}^{4+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  通过溶剂化机制形成  $[\text{Eu}(\text{TOPO})_3]^{3+}(\text{NO}_3^-)_3$ , RTILs 能显著提高萃取性能,  $\text{Th}^{4+}$  是离子对的交换机制, TOPO 不影响  $\text{Th}^{4+}$  萃取效果, 通过分析配体结构, 首次报道锕系元素的协同萃取作用。反萃是实现离子液体循环使用的关键, 因此很多研究者重视反萃的研究, 特别是如何提高反萃能力。Fu 等<sup>[39]</sup>研究了从水相萃取  $\text{Th}^{4+}$  和使用超临界  $\text{CO}_2$  从 RTILs 中反萃  $\text{Th}^{4+}$ , 在  $\text{C}_n\text{mimNTf}_2$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) 中使用 2-噻吩甲酰三氟丙酮(HTTA)从水相高效萃取  $\text{Th}^{4+}$ , 且  $\text{Th}^{4+}$  形成的中性配合物的组成为  $\text{HTT}^-(\text{Th}(\text{TTA})_4)$ , 在  $\text{Th}^{4+}$  的萃取和反萃过程中, 不仅提高了工作效率, 而且 RTILs 的损失可以避免, 只有萃取和反萃相结合, 才能降低成本, 实现离子液体的循环使用。

Iqbal<sup>[40]</sup>综合和评估锕系和镧系元素从核废料中萃取时可能形成的配体化合物, 对新形成的配体、配体的特性、亲水性配体的萃取效率、正辛基苯基-*N,N'*-二异丁基胺甲酰甲基氧化膦(CMPO)功能化离子液体对各种金属离子萃取能力等均做了详细的论证。Mohapatra 等<sup>[41-44]</sup>在该领域做了很多研究, 并获得很多创新型实验成果。研究发现, CMPO 溶解在  $\text{C}_n\text{mimPF}_6$  中形成的新型功能化溶剂系统 L-I (CMPO-TSIL- $\text{PF}_6^-$ ) 具有较高的萃取和分离能力, 萃取遵循离子交换机制, 首次报道合成的新型 CMPO-TSIL 的 L-I 和 L-II (CMPO-TSIL- $\text{NTf}_2^-$ ) 萃取锕系元素的数据,  $\text{UO}_2^{2+}$  离子的萃取顺序为  $\text{C}_4\text{mimNTf}_2 > \text{C}_6\text{mimNTf}_2 > \text{C}_8\text{mimNTf}_2$ , 分配系数非常接近。在室温离子液体 1-辛基-3 甲基咪唑三氟甲基磺酰甲酸盐( $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ )中, 溶解不同构成的配合物亚硫基二乙酰胺杯芳烃( $\text{C}_4\text{DGA}$ ) (图 2) 的 L-I ~ L-V 体系 (表 2) 中, 评价锕系离子  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{PuO}_2^{2+}$ 、 $\text{Am}^{3+}$  的萃取能力, 发现 L-I 和 L-IV 是最有发展前景的萃取剂, 首次获得萃取平衡时间为 2 h, 在稀释剂为  $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ , 萃取剂为  $\text{C}_4\text{DGAs}$  时, 萃取效率变化趋势为  $\text{Eu}^{3+} > \text{Am}^{3+} > \text{Pu}^{4+} > \text{PuO}_2^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Cs}^+$  (表 2), 并分析了  $\text{Am}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  与  $\text{C}_4\text{DGAs}$  的配合物组成, 观察到萃取过程主要是  $\text{Am}^{3+}$ - $\text{C}_4\text{DGA}$  的配合反应且放热, 他们在 RTILs 中首次观察到有发生可逆反应的趋势, 从辐射稳定性和反萃研究评估认为该溶剂系统很有希望应用于核废物处理。研究了亚硫基二乙酰胺为官能团的功能化离子液体(DGA-TSILs)从酸性料液中萃取锕系和镧系元素, 观察到 DGA-TSILs 有异常高的萃取三价锕系离子的能力和很强的辐射稳定性, 使它成为从酸性料液中萃取锕系元素最有效的溶剂系统之一。

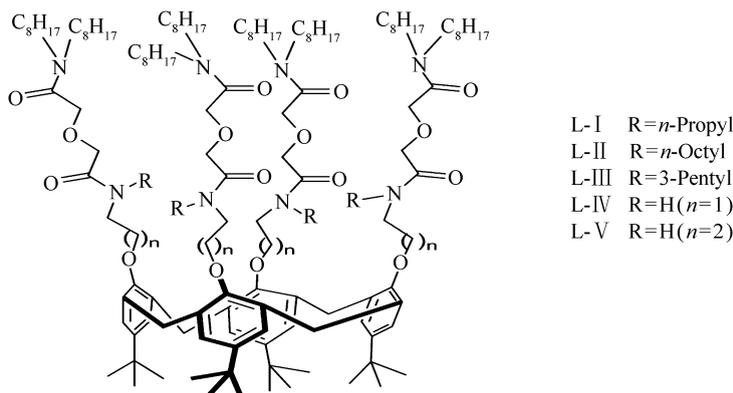


图 2 萃取剂  $C_4$  DGAs 的结构式( L-I、L-II 和 L-III 的间隔是 2)<sup>[43]</sup>

Fig. 2 Structural formulas of the  $C_4$  DGAs extractants (the spacer length ( $n$ ) is 2 for L-I, L-II and L-III)<sup>[43]</sup>

表 2 基于萃取剂为  $C_4$  DGA-RTIL 的溶剂体系 L-I、L-II 和 L-III 评估萃取锕系元素和裂变元素<sup>[43]</sup>

Table 2 Evaluation of  $C_4$  DGA-RTIL based solvent systems L-I, L-II and L-III V for the extraction of actinides and fission product elements<sup>[43]</sup>

Metal ion	L-I	L-IV	L-V <sup>b</sup>	SF <sub>L-I</sub> <sup>c</sup>	SF <sub>L-IV</sub> <sup>c</sup>	SF <sub>L-V</sub> <sup>b,c</sup>
D <sub>Am</sub> 3+	9.34	748	397			
D <sub>U</sub> 6+	0.07	0.16	0.41	133	4 675	968
D <sub>Eu</sub> 3+	143	879	561	0.065	0.85	0.71
D <sub>Cs</sub> +	0.009	0.057	0.08	1038	13 123	4 963
D <sub>Si</sub> 2+	0.02	0.15	0.15	467	4 987	2 647
D <sub>Pu</sub> 4+	2.88	5.62	6.17	3.24	133	64.3
D <sub>Pu</sub> 6+	0.1	0.18	0.60	93.4	4 156	662

a. Ligand concentration:  $5.0 \times 10^{-4}$  mol; equilibration time: 3 h; feed acidity: 0.5 mol HNO<sub>3</sub>; diluent: C<sub>8</sub> mimNTf<sub>2</sub>; b. data from ref 21;

c. SF means the separation factor values of Am<sup>3+</sup> with respect to other metal ions, i. e., SF = D<sub>Am</sub>/D<sub>M</sub>.

## 4 结论与展望

乏燃料后处理是核燃料循环的中心环节,对核能和核安全的可持续发展具有重要意义。在先进核燃料循环系统中,关键步骤是对这些高燃耗、高钷含量、高辐照的热堆和快堆乏燃料或嬗变靶件的处理,这使得水法后处理流程无法满足分离要求<sup>[2]</sup>。因此,干法后处理技术重新受到人们的重视,尤其是高温熔盐电解技术成为乏燃料干法后处理的重要研究方向。该体系存在分离系数低、高温和材料腐蚀等问题,因此规模还是较小。为了研制更好的乏燃料后处理方法,国内外的科学家把目光转向离子液体,因其在室温下就能溶解上千度才能溶解的金属,若能使 RTILs 代替高温熔盐用于乏燃料回收,将对基于熔盐体系电解方法的干法后处理流程做出革命性变革。RTILs 的发展历史较短,生产成本低,目前 RTILs 用于乏燃料后处理的研究还处于起步阶段,需要加强基础研究,未来熔盐用于核燃料后处理的研究重点可能包括如下几个方面:

1) 高温熔盐方面,应加强在热力学、动力学和反应机理等方面的基础研究。溶解度和耐高温耐腐蚀材料的问题,是制约高温熔盐电解用于干法后处理的两大因素。

2) 离子液体方面,应改进对离子液体中杂质的分析检测和去除的方法,加强动力学、热力学、萃取机理和锕系镧系离子相互分离等方向的基础研究。提高反萃能力、萃取稳定性尤其是辐射稳定性。合成功能化离子液体。增加处理乏燃料后对离子液体回收性质的研究。

3) 熔盐体系方面,应增加对锕系元素及其氧化物和裂变产物在熔盐体系中的基础研究,以获得实验数据和工艺流程图。这对熔盐体系用于干法后处理,以及实现工业化至关重要。

## 参 考 文 献

(7):1263-1271(in Chinese).

顾忠茂,柴之芳. 关于我国核燃料后处理/再循环的一些思考[J]. 化学进展,2011,**23**(7):1263-1271.

- [2] LIU Peng, TONG Yexiang, YANG Qiqin. Molten Salt Systems and the New Developments for the Application of Molten Salts[J]. *Electrochemistry*, 2007, **13**(4):351-359(in Chinese).  
刘鹏,童叶翔,杨绮琴. 熔盐体系及有关应用的新进展[J]. 电化学,2007,**13**(4):351-359.
- [3] YE Guoan, ZHANG Hu. A Review on the Development of Spent Nuclear Fuel Reprocessing and Its Related Radiochemistry [J]. *Prog Chem*, 2011, **23**(7):1289-1294(in Chinese).  
叶国安,张虎. 核燃料后处理技术发展及其放射化学问题[J]. 化学进展,2011,**23**(7):1289-1294.
- [4] WEI Yuezhou. Progress and Discussion on Chemical Separation Technologies for Nuclear Fuel Reprocessing Developed Abroad[J]. *Prog Chem*, 2011, **23**(7):1272-1288(in Chinese).  
韦悦周. 国外核燃料后处理化学分离技术的研究进展及考察[J]. 化学进展,2011,**23**(7):1272-1288.
- [5] CHU Daobao, ZHOU Ying, ZHANG Xuejiao, et al. Organic Electrochemical Reactions Based on Ionic Liquid Electrolytes [J]. *Prog Chem*, 2010, **22**(12):2316-2327(in Chinese).  
褚道葆,周莹,张雪娇,等. 基于离子液体电解液的有机电化学反应[J]. 化学进展,2010,**22**(12):2316-2327.
- [6] GONG Xuan, CHEN Mindong. Progress of Ionic Liquids Used in Extraction of Metals in Recent Decade[J]. *Chem Reag*, 2012, **34**(1):41-47,57(in Chinese).  
龚璇,陈敏东. 近十年来离子液体在萃取金属方面的研究进展[J]. 化学试剂,2012,**34**(1):41-47,57.
- [7] YANG Feilong, CHEN Chang'an, WANG Xiaoying, et al. Electrochemical Behavior of Lanthanides and Actinides in Ionic Liquid[J]. *J Nucl Radiochem*, 2013, **35**(6):321-327(in Chinese).  
杨飞龙,陈长安,王小英,等. 镧系及锕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.
- [8] MU Jiechen, WANG Enqi, FENG Cuihong, et al. Progress on Electrodeposition of Metal from Room Temperature Ionic Liquids[J]. *Adv Ceram*, 2013, **3**:18-23(in Chinese).  
穆洁尘,王恩琦,冯翠红,等. 室温离子液体中金属电沉积的研究进展[J]. 现代陶瓷技术,2013,**3**:18-23.
- [9] Serp J, Konings R J M, Malmbeck R, et al. Electrochemical Behaviour of Plutonium Ion in LiCl-KCl Eutectic Melts[J]. *J Electroanal Chem*, 2004, **561**:143-148.
- [10] Iizuka M, Uozumi K, Inoue T, et al. Behavior of Plutonium and Americium at Liquid Cadmium Cathode in Molten LiCl-KCl Electrolyte[J]. *J Nucl Mater*, 2001, **299**(1):32-42.
- [11] Cassayre L, Serp J, Soucek P, et al. Electrochemistry of Thorium in LiCl-KCl Eutectic Melts[J]. *Electrochim Acta*, 2007, **52**(26):7432-7437.
- [12] WANG Zhe, OUYANG Yinggen, WANG Changshui, et al. Research of Electrochemical Behavior of Thorium in LiCl-KCl Melts[J]. *Atom Energy Sci Technol*, 2012, **46**(supp):180-183(in Chinese).  
王喆,欧阳应根,王长水,等. LiCl-KCl 熔盐中钍的电极过程研究[J]. 原子能科学技术,2012,**46**(增刊):180-183.
- [13] Chamelot P, Massot L, Cassayre L, et al. Electrochemical Behaviour of Thorium(IV) in Molten LiF-CaF<sub>2</sub> Medium on Inert and Reactive Electrodes[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**(16):4758-4764.
- [14] Iizuka M, Koyama T, Kondo N, et al. Actinides Recovery from Molten Salt/Liquid Metal System by Electrochemical Methods[J]. *J Nucl Mater*, 1997, **247**:183-190.
- [15] Prabhakara Reddy B, Kandan R, Nagarajan K, et al. Molten Salt EMF Cell Measurements on U Ga Alloys[J]. *Thermochim Acta*, 2001, **366**(1):37-45.
- [16] GAO Fanxing, WANG Changshui, LIU Lisheng, et al. The Electrodeposition of Uranium in the Molten Salts[J]. *Annu Rep China Inst Atom Energy*, 2008:242-244(in Chinese).  
高繁星,王长水,刘利生,等. 熔盐中铀的电沉积[J]. 中国原子能科学研究院年报,2008:242-244.
- [17] LIU Yi, WANG Changshui, CAO Longhao, et al. The Electrochemical Behavior of Uranium Ions in LiF-NaF Molten Salts [J]. *Chem Online*, 2013, **76**(11):1049-1052(in Chinese).  
刘刘,王长水,曹龙浩,等. 氟化物熔盐中铀离子的电化学行为研究[J]. 化学通报,2013,**76**(11):1049-1052.
- [18] Shirai O, Iwai T, Suzuki Y, et al. Electrochemical Behavior of Actinide Ions in LiCl-KCl Eutectic Melts[J]. *J Alloys Compd*, 1998, **271/273**:685-688.
- [19] Sakamura Y, Hijikata T, Kinoshita K, et al. Measurement of Standard Potentials of Actinides(U, Np, Pu, Am) in LiCl-KCl Eutectic Salt and Separation of Actinides from Rare Earths by Electrorefining[J]. *J Alloys Compd*, 1998, **271/273**:592-596.
- [20] Souček P, Lisý F, Tuláček R, et al. Development of Electrochemical Separation Methods in Molten LiF-NaF-KF for the Molten Salt Reactor Fuel Cycle[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2005, **42**(12):1017-1024.
- [21] Lambertin D, Chedhomme S, Bourges G, et al. Activity Coefficients of Plutonium and Cerium in Liquid Gallium at 1073 K;

- Application to a Molten Salt/Solvent Metal Separation Concept[J]. *J Nucl Mater*,2005,**341**(2/3):131-140.
- [22] Van der Meer J P M, Konings R J M. Thermal and Physical Properties of Molten Fluorides for Nuclear Applications[J]. *J Nucl Mater*,2007,**360**(1):16-24.
- [23] Rance P, Chesnay B, Killeen T, *et al.* Neptunium Flow-Sheet Verification at Reprocessing Plants [C]//Global 2007. Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems, Boise-Idaho, September 9-13, United States, 2007.
- [24] Céline C, Naour C Le, Moisy P, *et al.* Specific Interaction between Uranium Anionic Complexes and the Cations of Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide Based Ionic Liquids[J]. *Inorg Chem*,2013,**52**:11218-11227.
- [25] Joseph B, Venkatesan K A, Nagarajan K, *et al.* Electrowinning of UO<sub>2</sub> from Ionic Liquid Medium[J]. *Sep Sci Technol*, 2013,**48**(16):2506-2511.
- [26] YUAN Liyong, SHI Weiqun, LAN Jianhui, *et al.* Application of Ionic Liquids in Nuclear Fuel Reprocessing[J]. *Chinese Sci Bull*,2012,**57**(8):581-593 (in Chinese).  
袁立永,石伟群,蓝建慧,等. 离子液体在核燃料后处理中的应用[J]. 科学通报,2012,**57**(8):581-593.
- [27] ZHANG Qiuyue, HE Hui, HUANG Xiaohong. The Electrochemical Properties of Eu(III) and U(VI) in Ionic Liquids[J]. *Annu Rep China Inst Atom Energy*,2009:342 (in Chinese).  
张秋月,何辉,黄小红. Eu(III)和U(VI)在离子液体中的电化学性质[J]. 中国原子能科学研究院年报,2009:342.
- [28] Sengupta A, Mohapatra P K, Iqbal M, *et al.* A Highly Efficient Solvent System Containing Functionalized Diglycolamides and an Ionic Liquid for Americium Recovery from Radioactive Wastes[J]. *Dalton Trans*,2012,**23**:6970-6979.
- [29] Pribylova G A, Smirnov I V, Novikov A P, *et al.* Effect of Ionic Liquids on the Extraction of Americium by Diphenyl (dibutyl) carbamoylmethyl Phosphine Oxide in Dichloroethane from Nitric Acid Solutions[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013,**295**(1):83-87.
- [30] Panja S, Mohapatra P K, Tripathi S C, *et al.* A Highly Efficient Solvent System Containing TODGA in Room Temperature Ionic Liquids for Actinide Extraction[J]. *Sep Purif Technol*,2012,**96**:289-295.
- [31] Patil A B, Pathak P, Vaishali S, *et al.* Efficient Solvent System Containing Malonamides in Room Temperature Ionic Liquids: Actinide Extraction, Fluorescence and Radiolytic Degradation Studies [J]. *Dalton Trans*,2013,**5**:1519-1529.
- [32] LIU Hao, HUANG Yong, Li Hongyu. Absorbing Uranium from Seawater by an Amidoxime Groups Functional Polymeric Film[J]. *Uranium Mining Metall*,2009,**28**(4):194-198 (in Chinese).  
刘浩,黄永,李宏宇. 疏水型室温离子液体用于铀酰离子的萃取研究[J]. 铀矿冶,2009,**28**(4):194-198.
- [33] LI Hongyu, LIU Zhengping. Progress in Separation of Radioactive Isotopes by Room Temperature Ionic Liquids[J]. *Uranium Mining Metal*,2008,**27**(2):86-91 (in Chinese).  
李宏宇,刘正平. 室温离子液体用于放射性核素分离研究中的进展[J]. 铀矿冶,2008,**27**(2):86-91.
- [34] CHU Taiwei, QIN Li, LIU Xinqi, *et al.* Extraction of Uranium from Nitric Acid Medium by TBP in Room-Temperature Ionic Liquids[J]. *J Nucl Radiochem*,2007,**29**(3):146-150 (in Chinese).  
褚泰伟,秦丽,刘新起,等. 离子液体用于溶剂萃取铀酰离子的初步研究[J]. 核化学与放射化学,2007,**29**(3):146-150.
- [35] Chen X Y, Goff G S, Quiroz-Guzman M. Directed Nucleation of Monomeric and Dimeric Uranium(VI) Complexes with a Room Temperature Carboxyl-functionalized Phosphonium Ionic Liquid[J]. *Chem Commun*,2013,**19**:1903-1905.
- [36] Hatchett D, Czerwinski K, Droessler J. Room Temperature Electrodeposition of Actinides from Ionic Solutions: US, US20130087464 A1[P]. 2013-4-11.
- [37] Huang X H, Zhang Q Y, Liu J P, *et al.* Solvent Extraction of Pu(IV) with TODGA in C<sub>6</sub>mimTf<sub>2</sub>N[J]. *J Radioanal Nucl Chem*,2013,**298**(1):41-46.
- [38] Shiri-Yekta Z, Yaftian M R, Nilchi A. Extraction-Separation of Eu(III) and Th(IV) Ions from Nitrate Media into a Room-Temperature Ionic Liquid[J]. *J Iranian Chem Soc*,2013,**10**(2):221-227.
- [39] Fu J, Chen Q D, Sun T X, *et al.* Extraction of Th(IV) from Aqueous Solution by Room-Temperature Ionic Liquids and Coupled with Supercritical Carbon Dioxide Stripping[J]. *Sep Purif Technol*,2013,**119**:66-71.
- [40] Iqbal M. Synthesis and Evaluation of Potential Ligands for Nuclear Waste Processing[D]. Enschede, The Netherlands: Ipskamp Drukkers,2012.
- [41] Mohapatra P K, Kandwal P, Iqbal M. A Novel CMPO-Functionalized Task Specific Ionic Liquid: Synthesis, Extraction and Spectroscopic Investigations of Actinide and Lanthanide Complexes[J]. *Dalton Trans*,2013,**13**:4343-4347.
- [42] Mohapatra P K, Sengupta A, Iqbal M, *et al.* Remarkable Acidity Independent Actinide Extraction with a Both-side Diglycolamide-Functionalized Calix[4]arene[J]. *Dalton Trans*,2013,**24**:8558-8562.
- [43] Mohapatra P K, Sengupta A, Iqbal M, *et al.* Diglycolamide-Functionalized Calix[4]arenes Showing Unusual Complexation of Actinide Ions in Room Temperature Ionic Liquids: Role of Ligand Structure, Radiolytic Stability, Emission Spectroscopy, and Thermodynamic Studies[J]. *Inorg Chem*,2013,**52**(5):2533-2541.

- [44] Mohapatra P K, Sengupta A, Iqbal M, *et al.* Highly Efficient Diglycolamide-Based Task-Specific Ionic Liquids; Synthesis, Unusual Extraction Behaviour, Irradiation, and Fluorescence Studies[J]. *Chem Eur J*, 2013, **19**(9): 3230-3238.

# Research Progress of Electrochemical and Extractible Characteristics of Actinide Elements in the Molten Salt System

LI Ruirui, ZHOU Yantong, XIA Liangshu\*, XIAO Yiqun, LI Guang

(*School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hu'nan 421001, China*)

**Abstract** Molten salts are non-aqueous solvents which are divided into high temperature molten salts, low temperature molten salts and room temperature molten salts. Due to their unique physical and chemical properties, they are used as the reaction and electrolytic media to electrodeposit the active metal coatings that can not be obtained in aqueous solution. In recent years, the research hot spot in the field of molten electrochemistry is that it is applicable in non-aqueous reprocessing by substituting caustic molten salts for electro-deposition and separation of actinide metal ions. This article reviews the properties of actinide elements in electrochemistry, thermodynamics and physics in high temperature molten salt. The recent research progress of room temperature ionic liquids and the latest extraction advancement of actinide elements in room temperature ionic liquids are introduced. The future research trend in molten system is also given.

**Keywords** high temperature molten salts; room temperature ionic liquids; actinide elements; electrochemistry; extraction

Received 2014-03-31; Revised 2014-07-14; Accepted 2014-08-14

Supported by the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China(No. 14JJ5059)

Corresponding author: XIA Liangshu, professor; Tel: 0734-8282275; Fax: 0734-8282251; E-mail: xls1966@hotmail.com; Research interests: nuclear applied chemistry