

试验研究

ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的物理性质研究

顾鹏伟, 施森杰, 许继芳, 仵肖强

(苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215021)

[摘 要] ChCl-urea 体系中 ZnO 的溶解度较大, 可实现 ZnO 的选择性溶解和有效分离, ChCl-urea-ZnO 体系物理性质对 ZnO 的溶解度影响较大, 进而影响 ZnO 的分离提取过程。在 323 ~ 363 K 温度范围内, 分别测定 ChCl-urea-ZnO 体系的黏度、电导率、密度和表面张力, 研究温度和 ZnO 浓度对其物理性质的影响。结果表明, 在所研究的温度范围内, ChCl-urea-ZnO 体系黏度为 20 ~ 200 mPa·s, 电导率为 0.2 ~ 0.8 S·m⁻¹, 密度约为 1.20 g·cm³, 表面张力在 50 ~ 80 mN·m⁻¹; 体系黏度随着温度升高而降低, 电导率随着温度的增加而增大, 电导率与黏度之间关系满足 Walden 规则; 密度和表面张力均随着温度升高而逐步减小; ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂的黏度、电导率、密度和表面张力均随着体系中 ZnO 浓度的增大而增加。

[关键词] ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂; 黏度; 电导率; 表面张力; 密度

[中图分类号] TF813

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)02-0119-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.02.019

低共熔溶剂是一种新型的绿色材料, 具有较低的熔点和良好的电导性等优点, 引起了工程化学界的广泛关注^[1-4]。锌金属作为防腐镀层和电池制造的重要有色金属, 在车辆、建筑、桥梁、能源等行业均有着广泛应用。研究表明, 胆碱类低共熔溶剂能够选择性溶解金属氧化物, 特别对 ZnO 的溶解度较大, 该体系是提取金属锌的理想浸出溶液, 避免了传统硫酸浸出需要严格除杂等问题^[5-7]。通过对 ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂的黏度、电导率、密度和表面张力等物理性质进行研究, 揭示其物理性质在不同温度和 ZnO 浓度下的变化规律, 为 ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系在 ZnO 分离提取方面应用提

供理论基础和数据支撑。

1 试验原料及方法

1.1 低共熔溶剂的制备

ChCl 具有很强的吸水性, 在配置溶液之前需要将适量尿素(AR, 国药集团化学试剂有限公司)、氯化胆碱(AR, 上海麦克林有限公司)、氧化锌(AR, 国药集团化学试剂有限公司)放入真空干燥箱 353 K 恒温干燥 24 h 备用。配置 6 份 100 mL 不含 ZnO、物质的量之比为 1:2 的氯化胆碱/尿素低共熔溶剂体系: 分别称取充分干燥的氯化胆碱 64.3 g、尿素 55.4 g, 加入 250 mL 烧杯, 将其放入油浴锅 353 K, 恒温加热 36 h 至粉末完全转为无色透明液体, 倒入 200 mL 烧杯备用。使用分析天平分别精确称量所需不同质量的 ZnO, 分别加入 6 份氯化胆碱/尿素低共熔溶剂体系中, 将其放入油浴锅 353 K 恒温加热至 ZnO 完全溶解为无色透明液体, 具体流程如图 1 所示。

1.2 性能测试

采用恒温油浴锅将所需的某一浓度低共熔溶剂恒温加热分别至 323 K、333 K、343 K、353 K、363 K 并保温 12 h; 采用数显电导率仪(DDS-307A, 上海仪电科学仪器股份有限公司)、数显黏度计(NDJ-5S/8S, 邦西仪器科技有限公司)和熔体物性综合测

[收稿日期] 2021-10-25 [修订日期] 2021-11-24

[录用日期] 2021-11-28 [出版日期] 2022-04-28

[作者简介] 顾鹏伟(1997—), 男, 江苏丹阳人, 硕士研究生, 主要从事冶金资源综合利用方面的研究。

[通讯作者] 许继芳(1984—), 男, 江西湖口人, 博士, 副教授, 主要从事冶金资源综合利用方面的研究。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(51704201); 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室、上海市钢铁冶金新技术开发应用重点实验室开放课题(SKCLASS 2019-10); 上海市科学技术委员会资助课题(19DZ2270200)。

[引用格式] 顾鹏伟, 施森杰, 许继芳, 等. ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的物理性质研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 119-124.

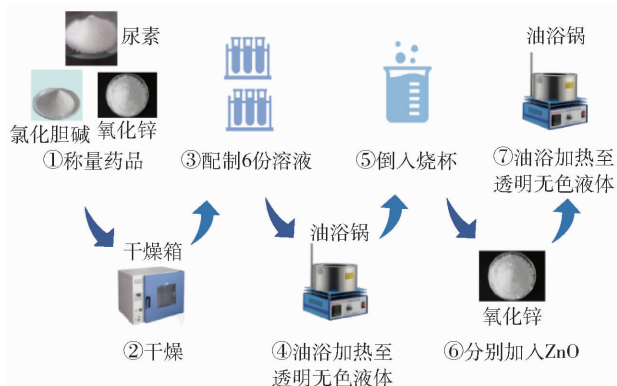


图1 低共熔溶剂制备流程

Fig.1 Flow chart of eutectic solvent preparation

定仪(MTLQ-JND-6,重庆科技学院)分别测量不同温度下低共熔溶剂体系电导率、黏度、表面张力和密度,记录多次测量结果,计算多次测量的平均值。

2 试验结果与讨论

2.1 低共熔溶剂浓度与温度对黏度的影响

ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂的黏度随温度和 ZnO 浓度的变化如图 2 所示,由图可见,随着温度升高,ChCl-urea-ZnO 的黏度明显减小。造成这一现象的原因主要在于流体的黏度是由流体间的内摩擦产生的,在形式上表现为流体流动时的阻力,由其中的氢键和范德华力决定^[8]。因此,当温度升高时,导电离子的运动加快,动能增加,异性导电离子间的作用力削弱,离子运动的阻力减小,导致黏度随之减小。关于温度对黏度的影响还可以用方程(1)来解释,黏滞活化能(E_η)的大小可以用来衡量流体流动性的好坏,而流体流动性的好坏表现为流体黏度(η)的大小。

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + E_\eta / RT \quad (1)$$

式中: η 是化合物的黏度; η_0 是一个常数; E_η 是激活黏性流动的能量; R 是气体常数; T 是温度,K。

由图 3 所示,当温度为 333 K, ZnO 浓度从 0 mol/L 增至 0.1 mol/L 时,ChCl-urea-ZnO 的黏度急剧增加;当 ZnO 浓度继续增加时,黏度增长幅度减小且总体呈上升趋势。原因在于随着 ZnO 浓度的增加,离子间的作用力因氢键受体基本被低共熔溶剂中由于缔合效应形成的体积更大的络合阴离子取代而显著增大,离子的运动愈发困难,导致低共熔溶剂的黏度急剧增大。当 ZnO 浓度增加至一定值时,

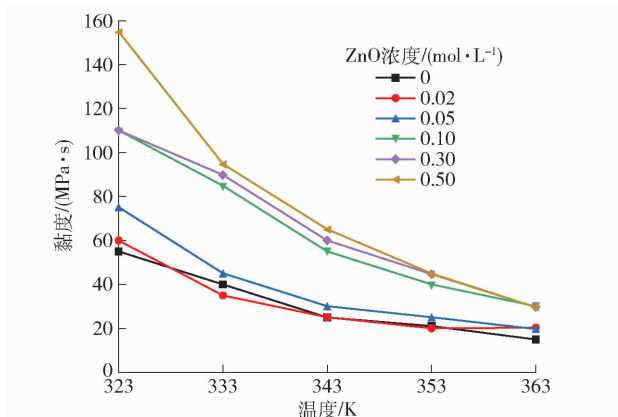


图2 不同浓度和温度下 ChCl-urea-ZnO 体系黏度

Fig.2 viscosity of ChCl-urea-ZnO system at different concentrations and temperatures

络合阴离子取代氢键受体的数量趋于平衡,所以黏度不再急剧增大,趋于平缓^[9]。

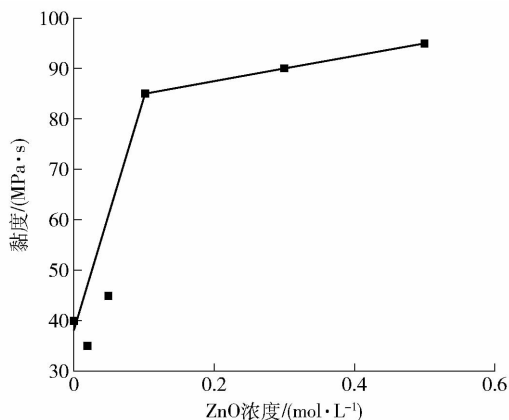


图3 333 K 时 ChCl-urea-ZnO 体系黏度与 ZnO 浓度关系

Fig.3 Relationship between the viscosity of ChCl-urea-ZnO system and ZnO concentration at 333 K

2.2 低共熔溶剂浓度与温度对电导率的影响

电导率是反映溶剂导电能力的重要参数,与温度、黏度及离子尺寸等因素有关。低共熔溶剂的导电性是由于离子的迁移,随着温度的升高,离子动能增强,溶剂黏度越小,在电场作用下移动变得容易^[10]。ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的电导率 σ 与温度和 ZnO 浓度的关系如图 4 所示。由图 4 可知,ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的电导率随着温

度的升高而明显增大,原因在于温度升高后,低共熔离子液体的黏度降低,使得带电离子运动的阻力减小,带电离子的迁移速度加快,最后导致离子液体的电导率随之增大。

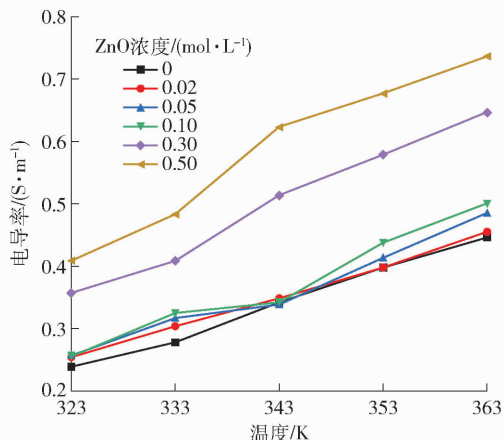


图4 不同浓度和温度下 ChCl-urea-ZnO 体系电导率

Fig. 4 Electrical conductivity of ChCl-urea-ZnO system at different concentrations and temperatures

ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的电导率除了受温度影响外,还受到 ZnO 浓度的影响。当温度确定为 323 K 时,改变体系的浓度并测出每一浓度下的电导率如图 5 所示。低共熔溶剂体系浓度改变电导率的原因在于导电离子的有效浓度与离子的半径有关,其流动性也会影响电导率。在温度较高的区域 ($T \geq 323$ K),离子的迁移速率比较快,对于电导率来说,黏度的减小使其增大,而导电离子有效浓度降

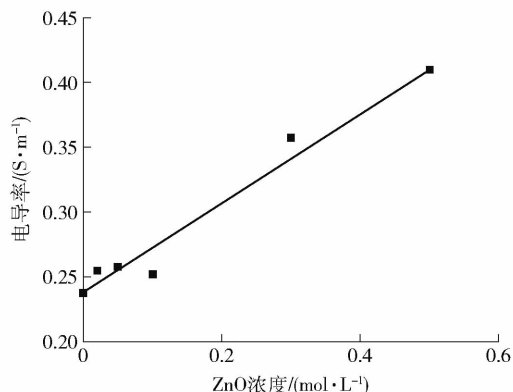


图5 323 K 下 ChCl-urea-ZnO 体系电导率与 ZnO 浓度的关系

Fig. 5 Relationship between the conductivity of ChCl-urea-ZnO system and the concentration of ZnO at 323 K

低、离子半径增大使其减小,相比之下,前者的影响程度稍大于后者,所以总体来说,电导率呈上升的趋势。

2.3 低共熔溶剂黏度和电导率的推导关系

从微观的角度来看,黏度是由于分子运动和分子间相互作用力产生的,而溶液的导电性是在外电场作用下溶液中导电离子的定向迁移产生的,因此电导率与黏度有密切关系。分析图 2 和图 4 可以看出,随着温度与 ZnO 浓度的增加,ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的电导率逐渐增大,而黏度逐渐减小。

为了进一步研究 ChCl-urea 低共熔溶剂电导率与黏度之间的关系,首先利用比重法测得低共熔溶剂在常温下的密度为 1.186 g/cm^3 ^[11]。据文献报道^[12],其在 353 K 时密度为 1.172 g/cm^3 ,根据式 (2) 求摩尔电导率 Λ 。

$$\Lambda = \sigma \times M \times \rho^{-1} \quad (2)$$

式中: Λ 为摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$; M 为摩尔质量, g/mol ; ρ 为密度, g/cm^3 ; σ 为电导率, S/cm 。

Walden 规则可以用式 (3) ~ (4) 来表示。

$$\Lambda \eta^\alpha = k \quad (3)$$

$$\lg \Lambda = \lg k + \alpha \lg \eta^{-1} \quad (4)$$

式中: Λ 为摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; η 为黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; α 为拟合参数; k 为与温度有关的常数^[13]。

由图 6 所示,将摩尔电导率与黏度通过式 (3) 和式 (4) 计算并用软件得到拟合曲线,由图可得 α 的数值,如表 1 所示。从表可知,对于同一低共熔溶剂,其 α 值应该为一常数,经上述计算可见,当 ZnO 浓度不同时, α 值略有偏差,可能是高温状态下所测

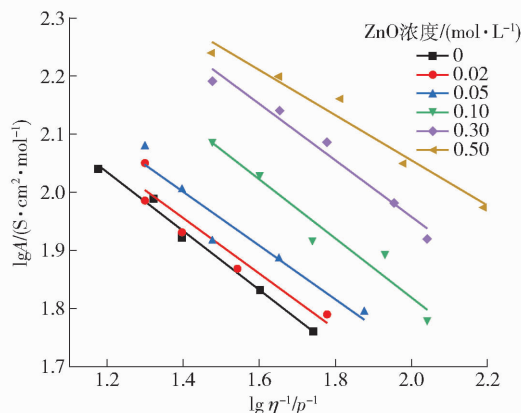


图6 摩尔电导率对数与黏度对数拟合 Walden 曲线

Fig. 6 Walden curve fitting of log of molar conductivity and log of viscosity

表1 不同 ZnO 浓度下的 α 值Table 1 α values at different ZnO concentrations

ZnO 浓度/(mol·L ⁻¹)	0.00	0.02	0.05	0.10	0.30	0.50
α	-0.503 2	-0.477 3	-0.460 1	-0.506 3	-0.484 9	-0.388 6

电导率有误差所致。当浓度过大时,对于电导率与黏度的影响较大, α 值偏差过大;浓度较小时,相对误差较小,在 5% 以下,符合试验要求。通过以上数据可认为 ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂的黏度与电导率之间满足 Walden 规则。

2.4 低共熔溶剂浓度与温度对密度的影响

在常压下,绝大部分低共熔溶剂的密度均比水大,除了个别例外的低共熔溶剂的密度在 0.9 ~ 0.97 g/cm³ 外,多数在 1.1 ~ 1.6 g/cm³ [14],本试验中 6 种离子液体的密度均在 1.14 g/cm³ 以上。C. P. Fredlake 等 [15] 研究了 10 种咪唑基离子液体在 20 ~ 70 °C 的密度,结果表明离子液体的密度随温度升高而减小;阳离子相同时,阴离子种类对离子液体的密度也会产生明显影响。温度和 ZnO 浓度对 ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系密度的影响如图 7、图 8 所示。温度一定时,ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的密度随 ZnO 浓度增大而增大;ZnO 浓度一定时,密度随温度升高而减小,并呈良好的线性关系,当 $T = 323 \sim 363$ K 及 ZnO 浓度为 0 ~ 0.5 mol/L 时,ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的密度 $\rho = 1.14 \sim 1.22$ g/cm³,与 Jacquemin [16] 等对离子液体密度的研究结果相似,由图 7 所示,在本文所研究的温度范围内,ChCl-urea-ZnO 的密度与温度呈现良好的线性关

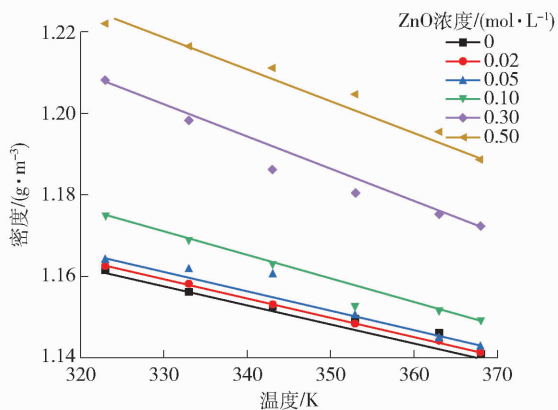


图7 不同浓度和温度下 ChCl-urea-ZnO 体系的密度

Fig.7 Density of ChCl-urea-ZnO system at different concentrations and temperatures

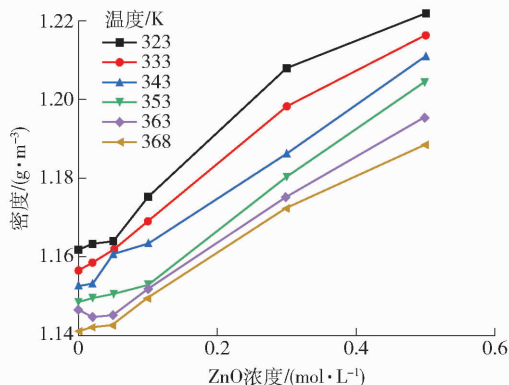


图8 不同温度下 ChCl-urea-ZnO 体系密度与 ZnO 浓度的关系

Fig.8 Relationship between density and concentration of ZnO in ChCl-urea-ZnO system at different temperatures

系,见式(5)。

$$\rho = a + b \times T \quad (5)$$

式中: ρ 为密度, g/cm³; T 为热力学温度, K; a 常数,取值范围为 1.311 ~ 1.465; b 为系数,取值范围为 $(-7.96 \sim -4.62) \times 10^{-4}$ 。

2.5 低共熔溶剂浓度与温度对表面张力的影响

研究表明,胆碱盐类低共熔溶剂的表面张力与常规离子液体相差不大,这主要是由于低共熔溶剂的空穴/离子比值与咪唑类离子液体的空穴/离子比值相当。减小离子半径,增大空穴体积,可增大离子的移动性,从而降低体系的表面张力。此外,表面张力和黏度均与空穴/离子比值相关,二者存在关联。温度和 ZnO 浓度对 ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系表面张力的影响如图 9 所示。温度一定时,ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的表面张力随 ZnO 浓度增大而增大;ZnO 浓度一定时,表面张力随温度升高而减小,曲线显示表面张力增加与温度下降呈线性相关。微观上看,由于液体的密度越大,液体内部离子之间的距离越小,离子键作用力越强,表现为液体的表面张力也就越大 [17]。如图 7 与图 9 所示,密度与表面张力随温度与组分的变化呈现相同的

趋势。

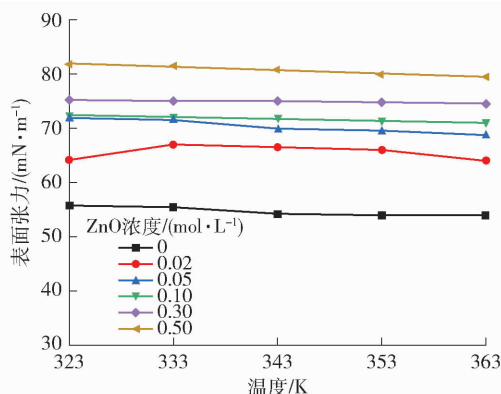


图9 不同浓度和温度下 ChCl-urea-ZnO 体系的表面张力

Fig.9 Surface tension of ChCl-urea-ZnO system at different concentrations and temperatures

3 结论

胆碱类低共熔溶剂能够选择性溶解金属氧化物,特别对 ZnO 的溶解度较大,是提取金属锌的理想浸出溶液。制备 ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂,并对该溶剂的黏度、电导率、密度和表面张力等物理性质在不同温度和 ZnO 浓度下的变化规律进行研究,得到如下结论。

1) ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂黏度随着温度的增加而减小,电导率随着温度的增加而增大;黏度和电导率均随着 ZnO 浓度的增加而增加;黏度与电导率有密切的关系,电导率与黏度之间关系满足 Walden 规则。

2) ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂的密度和表面张力均随着温度升高而逐步减小,随着 ZnO 浓度增加而增大。

[参考文献]

- [1] 朱佳媚,褚睿智,孟献梁,等. 离子液体的制备及其酸性研究[J]. 化学工业与工程技术, 2007,28(6): 26-28.
ZHU Jiamei, CHU Ruizhi, MENG Xianliang, et al. Study on preparation of ionic liquids and determination of acidity[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2007,28(6): 26-28.
- [2] 鲍晓磊,赵地顺,武彤,等. 离子液体的合成及应用进展[J]. 河北化工, 2007(12): 31-35.
BAO Xiaolei, ZHAO Dishun, WU tong, et al. Study on preparation of ionic liquids and application[J]. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2007 (12): 31-35.
- [3] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Com-

munication, 2003, 1(1): 70-71.

- [4] GAO Y S, HU W C, GAO A Q, et al. Electrodeposition of CdZn coatings based on deep eutectic solvent[J]. Surface Engineering, 2012, 28(8): 590-593.
- [5] SILVA F A E, SIOPA F, FIGUEIREDO B F H T, et al. Sustainable design for environment-friendly mono and dicationic cholinium-based ionic liquids[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 108: 302-310.
- [6] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, 51(4): 1280-1282.
- [7] YANG H, REDDY R G. Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid[J]. Electrochimica Acta, 2014, 147: 513-519.
- [8] RU Juanjian, HUA Yixin, XU Cunying, et al. Morphology-controlled preparation of lead powders by electrodeposition from different PbO-containing choline chloride-urea deep eutectic solvent [J]. Applied Surface Science, 2015, 335: 153-159.
- [9] ABBOTT A P, BALLANTYNE A, HARRIS R C, et al. Bright metal coatings from sustainable electrolytes: the effect of molecular additives on electrodeposition of nickel from a deep eutectic solvent [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(4): 3219-3231.
- [10] 雷震,徐存英,华一新,等. ChCl-urea-ZnO 低共熔溶剂体系的电化学行为[J]. 化工学报, 2017, 68(8): 3301-3309.
LEI Zhen, XU Cunying, HUA Yixin, et al. Electrochemical behaviors of ZnO in choline chloride-urea deep eutectic solvents [J]. CIESC Journal, 2017, 68(8): 3301-3309.
- [11] 李苗,陈必清,何敏. 氯化胆碱-尿素低共熔离子液体的粘度和电导率[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2018, 40(1): 96-102.
LI Miao, CHEN Biqing, He Min. The viscosity and conductivity of choline chloride-urea ionic liquids[J]. Journal of Hubei University(Natural Science Edition), 2018, 40(1): 96-102.
- [12] 张盈盈,吉晓燕,陆小华. 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的性质与应用[J]. 中国科学(化学), 2014,44(6): 927-941
ZHANG Yingying, JI Xiaoyan, LU Xiaohua. Properties and applications of choline chloride/urea and choline chloride/glycerol [J]. Scientia Sinica (Chimica), 2014,44(6): 927-941.
- [13] LI G B, JIANG Y T, LIU X B, et al. New levulinic acid-based deep eutectic solvents: Synthesis and physicochemical property determination[J]. Journal of Molecular Liquids 2016, 222: 201-207.
- [14] ABBOTT A P, BARRON J C, RYDER K S. Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2009, 87(4): 201-207.
- [15] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2006, 51(4): 1280-1282.
- [16] JACQUEMIN J, HUSSON P, PADUA A A H, et al. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids[J].

Green Chemistry, 2006, 8(2): 172–180.

- [17] SHAHBAZ K, BAROUTIAN S, MJALLI F S, et al. Prediction of glycerol removal from biodiesel using ammonium and phosphu-

nium based deep eutectic solvents using artificial intelligence techniques[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2012, 118(16): 193–199.

Physical properties of ChCl-urea-ZnO eutectic solvent system

GU Peng-wei, SHI Sen-jie, XU Ji-fang, WU Xiao-qiang

(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The solubility of ZnO in the system of ChCl-urea is high, which makes it possible to realize selective dissolution and effective separation of ZnO, the physical properties of ChCl-urea-ZnO system impose large impact on the solubility of ZnO, while the solubility of ZnO has remarkable influence on the separation and extraction process. Within the temperature range of 323 ~ 363 K, the viscosity, conductivity, density and surface tension of the ChCl-urea-ZnO system are measured respectively, and the impact of temperature and ZnO concentration on its physical properties is studied. The result shows that within the temperature range of 323 ~ 363 K, the viscosity of the ChCl-urea-ZnO system is 20 ~ 200 mPa·s, conductivity 0.2 ~ 0.8 S/m, density about 1.20 g·cm³ and surface tension 50 ~ 80 mN/m; with the temperature rise, the viscosity of the system becomes lower, the conductivity becomes higher, and the relationship between the conductivity and viscosity meet the Walden law; the density and surface tension gradually get lower with the temperature rise; the viscosity, conductivity, density and surface tension of the ChCl-urea-ZnO eutectic solvent increase with the increase of the ZnO concentration in the system.

Key words: ChCl-urea-ZnO eutectic solvent; viscosity; conductivity; surface tension; density

(上接第 112 页)

- [9] 王丽丽,曹丰. 二氧化钛掺杂改性的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2017, 35(5): 855–859, 718.

WANG Lili, CAO Feng. Progress on doping tactics of titanium dioxide[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2017,

35(5): 855–859, 718.

- [10] SAKTHIVEL S, SHANKAR M V, PALANICHAMY M, et al. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst[J]. Water Research, 2004, 13:3001–3008.

Preparation and decontamination performance of modified titanium dioxide composite material

MA Yong-ming, GUO Ting-ting, YIN Yun-jun, YU Miao

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: In order to study the photocatalytic performance of industrial titanium dioxide composite materials, this paper used titanium dioxide as the matrix and successfully prepared Bi₂O₃-titanium dioxide and Bi₂O₃-titanium dioxide/PAC supported composites by hydrothermal/primary calcination method. The photocatalytic properties of titanium dioxide, Bi₂O₃-titanium dioxide and Bi₂O₃-titanium dioxide/PAC supported composites were studied. The results show that the adsorption effect of titanium dioxide on methyl orange is relatively limited, the removal efficiency is low, and the removal effect of photocatalytic oxidation reaction can reach 81.3%; when the molar ratio of Bi to Ti is 12%, Bi₂O₃-titanium dioxide/PAC-supported The composite material has the best photocatalytic degradation effect on methyl orange, up to 87.5%; in comparison, the adsorption effect and photocatalytic degradation effect of the three materials on methyl orange is the best is Bi-titanium dioxide/PAC, the adsorption rate is 41.3%, and the photocatalytic degradation efficiency is 89.7%.

Key words: titanium dioxide; modification; composite material; photocatalytic oxidation; methyl orange