

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.009

氯化胆碱-尿素- V_2O_5 溶液黏度和电导率的研究

汝娟坚^{1,2}, 胡肖云², 赵诗雨², 卜骄骄², 王道祥², 王丁², 付自碧¹

(1. 攀钢集团研究院有限公司 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000

2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要:氯化胆碱-尿素(ChCl-urea)低共熔溶剂可很好地溶解某些金属氧化物,为金属氧化物的电化学还原制备金属单质提供了一条新的途径。系统测定不同温度与 V_2O_5 浓度下 ChCl-urea 低共熔型离子液体的黏度和电导率。结果表明,ChCl-urea- V_2O_5 溶液的黏度随温度的升高而降低,随 V_2O_5 浓度的升高则逐渐增大;电导率随温度的升高而增大, V_2O_5 浓度对溶液电导率有一定影响,但变化范围较小。选择较高的反应温度与合适的 V_2O_5 浓度有利于后续 V^{5+} 的还原和钒的提取。

关键词:氯化胆碱-尿素;五氧化二钒;黏度;电导率;温度

中图分类号:TF841.3

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)04-0053-05

Study on Viscosity and Conductivity of ChCl-urea- V_2O_5 Solution

RU Juan-jian^{1,2}, HU Xiao-yun², ZHAO Shi-yu², BU Jiao-jiao²,WANG Dao-xiang², WANG Ding², FU Zi-bi¹

(1. State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Pangang

Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Choline chloride-urea (ChCl-urea) eutectic solvents can dissolve certain metal oxides, which provide a new way to prepare elemental metals by electrochemical reduction of metal oxides. Viscosity and conductivity of ChCl-urea eutectic solvents under different temperature and concentration of V_2O_5 are systematically measured. The results show that viscosity of ChCl-urea- V_2O_5 solution drops with increase of temperature, and rises with increase of concentration of V_2O_5 . Conductivity rises with increase of temperature, and concentration of V_2O_5 has certain influence on conductivity of solution, but variation range is small. Choosing a higher reaction temperature and an appropriate concentration of V_2O_5 is conducive to subsequent reduction of V^{5+} ions and extraction of vanadium.

Key words: ChCl-urea; V_2O_5 ; viscosity; conductivity; temperature

低共熔溶剂作为一种物理化学性质比常规离子液体更优越的多组分溶剂体系,能通过调整季铵盐和氢键供体的种类与比例来改善黏度、电导率、蒸气压等物化性质。此外,由于具备较宽的电化学窗口、

制备方法简便、原料价格便宜且易得、以及生态环保等特性,使其在分离提纯、有机合成、材料制备与电化学等方面的应用前景广阔^[1-5]。在电化学方面,某些金属氧化物如二氧化铅、氧化铜、氧化锌等在低共

收稿日期:2020-11-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51604136);钒钛资源综合利用国家重点实验室开放课题(2019P4FZG02A)

作者简介:汝娟坚(1987-),女,云南建水人,博士,讲师;通信作者:王丁(1987-),男,湖南双峰人,博士,副教授

熔溶剂中的溶解度较高^[6-8],利用这个特点可将一些金属氧化物中的单质金属分离提取出来,可有效推动金属表面清洁和冶金等方向的发展。ChCl-urea 低共熔溶剂相对其他低共熔型离子液体而言,其熔点和黏度都较小,并且化学性质稳定,在该溶液体系中采用电化学方法制备出了较多的合金和单质金属^[9]。本文详细探讨了温度、V₂O₅ 浓度对 ChCl-urea 低共熔溶剂黏度和电导率的影响,为使用 ChCl-urea 低共熔溶剂作为电解质从 V₂O₅ 中电沉积制备金属钒提供理论依据。

1 ChCl-urea 与 V₂O₅-ChCl-urea 的合成及表征

首先将氯化胆碱和尿素置于真空干燥箱中恒定 353 K 真空干燥 24 h,然后以 1:2 的摩尔比分别称取氯化胆碱和尿素在锥形瓶中混合,并在 353 K 油浴环境中恒温加热,待两者共熔成液体后以 300 r/min 磁力搅拌 1 h 得到无色透亮溶液,真空干燥 12 h,密封待用。

将 V₂O₅ 粉末过量添加到 ChCl-urea 低共熔溶剂里,油浴环境下恒定以 353 K 加热并以 300 r/min 磁力搅拌 48 h,以使 V₂O₅ 溶解达到该条件下的最

大值。采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析上层清液中钒的含量,以此计算 V₂O₅ 粉末在 ChCl-urea 低共熔溶剂中的溶解度。将 V₂O₅ 粉末按照不同的摩尔比加入到 ChCl-urea 低共熔溶剂中,恒温 353 K 加热,并以 500 r/min 磁力搅拌 72 h 获得无色透亮溶液,即为 ChCl-urea-V₂O₅ 低共熔溶剂,并将其真空干燥 12 h,密封待用。在温度 303~353 K 内,采用 SNB-2 型黏度计测定该低共熔溶剂的黏度,并采用 DDS-307 型电导率仪测定其电导率。

2 结果与讨论

2.1 温度与 V₂O₅ 浓度对 V₂O₅-ChCl-urea 低共熔溶剂黏度的影响

V₂O₅-ChCl-urea 体系在不同温度和 V₂O₅ 浓度下的黏度值如表 1 所示。从表 1 数据能够看出,当温度升高时,体系黏度下降比较明显。而相较于 V₂O₅ 浓度,改变温度对溶液黏度大小的影响更加突出。图 1 所示为 40 mmol/L V₂O₅-ChCl-urea 体系的黏度随温度的变化曲线,当温度由 308 K 升高到 353 K 时,体系对应的黏度从 869.09 mPa·s 减小到 168.83 mPa·s,说明该溶液体系的黏度对温度敏感。

表 1 不同温度和 V₂O₅ 浓度下 ChCl-urea-V₂O₅ 溶液的黏度

Table 1 Viscosity of ChCl-urea-V₂O₅ solution at different temperatures and V₂O₅ concentrations

/(mPa·s)

V ₂ O ₅ 浓度/(mmol·L ⁻¹)	308 K	313 K	318 K	323 K	328 K	333 K	338 K	343 K	348 K	353 K
0	486.62	336.51	249.31	197.30	140.38	122.80	108.39	98.22	91.48	99.94
20	692.69	475.06	329.34	244.24	191.05	154.79	130.60	118.20	110.42	112.09
40	869.09	595.18	411.65	309.87	250.36	207.61	184.88	171.06	160.65	168.83
60	866.49	601.66	418.24	312.57	248.45	206.62	184.47	175.21	173.88	197.43
80	974.67	648.68	464.92	339.44	265.27	213.26	183.46	159.07	149.52	153.44
100	1 167.65	743.54	537.41	388.86	303.53	248.42	215.35	195.65	186.58	194.88

借助 Arrhenius 公式^[10-11]对黏度数据进行拟合:

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

式中, η 是黏度(mPa·s); η_0 是指前常数; E_η 是黏滞活化能(kJ/mol); T 是温度(K); R 是气体常数,8.314 J/(K⁻¹·mol⁻¹)。

如图 2 所示,借助 Origin 软件对表 1 中 $\ln \eta$ 和 $1/T$ 之间的关系进行拟合,得出黏滞活化能约为 35.91 kJ/mol。同时,由 Eyring 方程可计算出指前常数 η_0 :

$$\eta_0 = kN_A/V \quad (2)$$

式中, k 为波尔兹曼常数, 1.381×10^{-23} J/K; N_A 为阿伏伽德罗常数, 6.022×10^{23} mol⁻¹; V 为流体的摩尔体积(L/mol)。

根据 Gas-oriented 模型、Schottky-vacancy 模型及适用于高温熔盐黏度的空穴理论,对该低共熔溶剂体系的黏度变化进行分析可知,体系中的空穴及离子的体积都关系到 η_0 和 E_η 的大小^[9]。由于相比高温熔盐的空穴与离子体积比值,低共熔溶剂体系的该比值要小,表现为流动性要比高温熔盐更弱,故黏度更大。

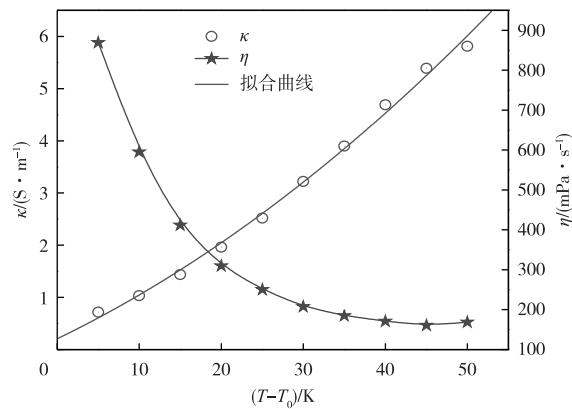


图1 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ChCl-urea}$ 溶液中黏度和电导率随温度 $T-T_0$ ($T_0=303\text{ K}$) 的变化

Fig. 1 Viscosity and conductivity of $\text{ChCl-urea-V}_2\text{O}_5$ solution varies with temperature $T-T_0$ ($T_0=303\text{ K}$)

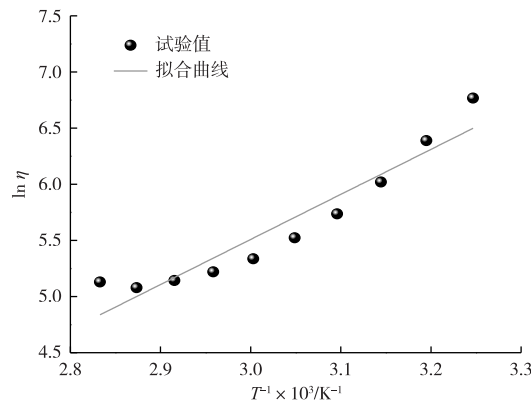


图2 $\ln \eta - T^{-1}$ 关系曲线

Fig. 2 Curve of $\ln \eta - T^{-1}$

该体系黏度值随 V_2O_5 浓度的变化情况如表 1 所示。当体系温度为 308 K 时,黏度由 20 mmol/L

时的 692.69 mPa·s 增大至 100 mmol/L 时的 1 167.65 mPa·s。当 V_2O_5 浓度增大至超过 100 mmol/L 时,观察到溶液呈现出浑浊,黏稠度增大, V_2O_5 继续进一步溶解的难度加大。产生上述变化的原因可能是,在 ChCl-urea 低共熔溶剂中, V_2O_5 浓度的大小会影响溶液组成和离子存在形式。

2.2 温度与 V_2O_5 浓度对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-氯化胆碱-尿素}$ 溶液电导率的影响

测定 $\text{ChCl-urea-V}_2\text{O}_5$ 体系在不同温度和 V_2O_5 浓度下的电导率值,结果如表 2 所示。从表 2 数据能够看出,电导率大小与温度和 V_2O_5 浓度变化的关系密切,温度升高则电导率增大,并且电导率的增大趋势在温度越高时越明显;而增大溶液中 V_2O_5 的浓度会使得电导率逐渐减小。对比电导率分别随温度和 V_2O_5 浓度变化时的波动值发现,温度变化引起的电导率变化更为明显。

为便于直观分析在 40 mmol/L $\text{ChCl-urea-V}_2\text{O}_5$ 溶液中温度变化对电导率大小的影响,根据表 2 中数据绘得图 1。由图 1 可见,当温度从 308 K 升至 353 K 时,电导率对应从 0.717 S/m 增加到 6.02 S/m。根据 DUAN 等^[12] 的报道,较高的温度环境下,离子间的相互作用较低温时要弱,溶液的黏度值小,从而溶液中的离子运动阻力减小,迁移速率更快。

与有关离子液体和低共熔溶剂的研究结果^[13-14] 相同,本文 $\text{ChCl-urea-V}_2\text{O}_5$ 体系的电导率与温度的关系呈非线性。表明 ChCl-urea 低共熔溶剂与其它多数的低共熔溶剂相类似,是玻璃化液体的存在形式。故可采用如式(3)所示的 Kohlraush 经验公式对 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ChCl-urea}$ 溶液中温度和电导率的数值关系进行拟合。

表 2 不同温度和 V_2O_5 浓度下 $\text{ChCl-urea-V}_2\text{O}_5$ 溶液的电导率

Table 2 Conductivity of $\text{ChCl-urea-V}_2\text{O}_5$ solution at different temperatures and V_2O_5 concentrations

V_2O_5 浓度/(mmol·L ⁻¹)	/(S·m ⁻¹)									
	308 K	313 K	318 K	323 K	328 K	333 K	338 K	343 K	348 K	353 K
0	1.332	1.81	2.44	3.09	3.89	4.80	5.71	6.76	7.52	8.07
20	0.830	1.182	1.628	2.19	2.77	3.48	4.24	5.02	5.73	5.84
40	0.717	1.032	1.437	1.962	2.52	3.22	3.90	4.69	5.39	6.02
60	0.742	1.076	1.486	2.02	2.57	3.27	4.01	4.81	5.50	4.74
80	0.744	1.083	1.500	2.02	2.58	3.26	3.92	4.68	5.34	4.55
100	0.705	1.043	1.012	1.904	2.60	3.31	4.04	4.89	5.59	6.17

$$\kappa = \kappa_0 [1 + A(T - T_0) + B(T - T_0)^2] \quad (3)$$

式中, κ 是电导率(S/m); T 是温度(K); κ_0 是 $T_0=303\text{ K}$ 时的电导率(S/m); A 和 B 均是温度系数。

借助 Origin 软件对数据点拟合后的结果如图 1 所示,并可得电导率和温度之间的关系如式(4)所示。通过最小二乘法可计算其相关系数为 0.99,由

此表明式(4)和试验值相符。

$$\kappa = 0.2082[1 + 0.3636(T - T_0) + 3.881 \times 10^{-3}(T - T_0)^2] \quad (4)$$

由表2数据可知,当体系温度为343 K时,ChCl-urea-V₂O₅体系电导率从V₂O₅浓度20 mmol/L时的5.02 S/m逐渐降低到100 mmol/L时的4.89 S/m,表明V₂O₅浓度对电导率存在某种作用关系。王喜然等^[15]在其研究中提到溶液的电导率可用式(5)表示:

$$\kappa = \frac{eF}{6\pi\eta r} \sum_i |z_i|^2 c_i \quad (5)$$

式中, κ 为电导率(S/m); e 为电子电量, 1.6022×10^{-19} C; F 为法拉第常数,96 485 C/mol; $|z_i|$ 为带电体所带电荷数; c_i 为带电体摩尔浓度(mol/m³); η 为溶液黏度(Pa·s); r 为带电体半径(m)。

根据式(5)可知,带电体的类型、半径大小、荷电数以及介质的黏度等均对电导率有影响。从表2数据可看出,V₂O₅浓度波动对溶液电导率的影响变化并不大,但是溶液中V₂O₅浓度较高时有利于V⁵⁺离子的还原和钒的提取。综上,为提高在ChCl-urea-V₂O₅溶液中以电沉积法提取钒的电流效率,应控制反应温度略高、并选择适中的V₂O₅浓度。

3 结论

1)在ChCl-urea-V₂O₅溶液体系里,提高反应温度黏度随之降低,但电导率随之增大;升高V₂O₅浓度使得黏度增大,而电导率随之减小。电导率与温度的关系为:

$$\kappa = 0.2082[1 + 0.3636(T - T_0) + 3.881 \times 10^{-3}(T - T_0)^2]$$

2)在ChCl-urea-V₂O₅溶液后续电沉积提取钒试验中,可通过在较高温度下选用适中的V₂O₅浓度体系来促进V⁵⁺离子的还原,增大提钒反应的电流效率。

参考文献

- [1] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003, 1: 70-71.
- [2] 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.
- [3] 韦露, 樊友军. 低共熔溶剂及其应用研究进展[J]. 化学通报, 2011, 74(4): 333-339.
- WEI L, FAN Y J. Progress of deep eutectic solvents and their applications[J]. Chemistry, 2011, 74(4): 333-339.
- [4] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [5] 雷震, 徐存英, 卢东辉, 等. 低共熔溶剂处理含锌烟尘的研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(8): 5-8.
- LEI Z, XU C Y, LU D H, et al. Study on treatment of zinc dust with deep eutectic solvents[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2017(8): 5-8.
- [6] RU J J, HUA Y X, WANG D. Direct electro-deoxidation of solid PbO to porous lead in choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(4): D143-D149.
- [7] RU J J, HUA Y X, XU C Y, 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.
- [8] RU J J, HUA Y X, WANG D, et al. Mechanistic insight of in situ electrochemical reduction of solid PbO to lead in ChCl-EG deep eutectic solvent[J]. Electrochimica Acta, 2015, 186: 455-464.
- [9] 汝娟坚. 低共熔溶剂电解还原氧化铅制备铅粉及泡沫铅的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- RU J J. Preparation of lead powder and foamed lead by electrolysis reduction of lead oxide with low eutectic solvent[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [10] ABBOTT A P, BOOTHBY D, CAPPER G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(29): 9142-9147.
- [11] HAYYAN A, MJALLI F S, AINASHEF I M, et al. Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties[J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 178, 137-141.
- [12] DUAN E H, GUAN Y N, GUO B, et al. Effects of water and ethanol on the electrical conductivity of caprolactam tetrabutyl ammonium halide ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 178: 1-4.
- [13] FANNIN Jr A A, FLOREANI D A, KING L A, et al. Properties of 1, 3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities[J]. The Journal

- of Physical Chemistry, 1984, 88(12): 2614-2621.
- [14] GADZURIC S, VRANES M, DOZIC S. Electrical conductivity and density of ammonium nitrate + formamide mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(6): 2914-2918.
- [15] 王喜然, 华一新, 赵秋凝, 等. AlCl_3 -BMIC 离子液体的电导率[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2138-2141.
- WANG X R, HUA Y X, ZHAO Q N, et al. Electrical conductivity of AlCl_3 -BMIC room temperature ionic liquids[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2138-2141.

(上接第 52 页)

- [12] 徐正震, 梁精龙, 李慧, 等. 含钒废弃物中钒的回收研究现状[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 8-13.
- XU Z Z, LIANG J L, LI H, et al. Research status and prospects of vanadium recovery in vanadium containing wastes [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 8-13.
- [13] TAVAKOLI M R, DORNIAN S, DREISINGER D B. The leaching of vanadium pentoxide using sulfuric acid and sulfite as a reducing agent[J]. Hydrometallurgy, 2014, 288: 59-66.
- [14] 董晓敏. 含铬尖晶石的制备及其性能的研究[D]. 安徽马鞍山: 安徽工业大学, 2017.
- DONG X M. Research on the preparations and properties of chromium-containing spinel [D]. Maanshan: Anhui University of Technology, 2017.
- [15] 张一敏. 石煤提钒[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 13-16.
- ZHANG Y M. Vanadium Extraction from Stone Coal[M]. Beijing: Science Press, 2015: 13-16.
- [16] 肖超, 曾理, 肖连生. 钼酸钙酸分解热力学分析及其应用[J]. 有色金属科学与工程, 2017, 8(2): 14-18.
- XIAO C, ZENG L, XIAO L S. Thermodynamic study on acid decomposition of calcium molybdate and its application[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2017, 8(2): 14-18.