

# 离子液体在有色金属冶金中的应用

田国才, 李坚, 华一新

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 离子液体作为一种新型绿色溶剂在有色金属提取与分离中有着重要作用. 本文着重介绍了离子液体在金属及其氧化物的溶解与腐蚀、活泼金属镁铝钛电沉积及黄铜矿湿法冶金方面的应用. 研究工作显示, 离子液体的应用可以使冶金反应在室温或接近室温下进行, 可大幅度降低能耗和生产成本, 减少环境污染.

**关键词:** 离子液体; 有色金属; 腐蚀; 电沉积; 湿法冶金; 黄铜矿

**中图分类号:** TF114.5      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)01-0200-09

## 1 前言

有色金属是我国的重要战略资源, 是航空航天、交通、电子信息和能源工业等产业部门发展的重要物质基础. 近几年来我国有色金属工业取得了举世瞩目的成就, 有色金属总产量已连续6年世界第一, 其中铝产量最大, 位居10种有色金属之首. 虽然我国有色冶金工业取得了极大成绩, 但仍存在生产流程长、操作复杂、能量消耗巨大、污染严重等问题. 此外, 国家明确提出了“十一五”期间国内单位生产总值能耗降低20%左右, 主要污染物排放总量减少10%的约束性指标. 在这样的新形势下如何在满足国民经济高速发展对有色金属需求的同时在原来的基础上再降低能耗、减少污染物排放量, 已成为当今绿色冶金电化学和环保工业刻不容缓的任务. 离子液体的出现及其发展为有色金属提取与分离提供了一种新的可能途径.

离子液体是室温离子液体的简称<sup>[1]</sup>, 是由特定有机阳离子和阴离子构成的在室温或接近室温下呈液态的熔盐体系, 它具有一系列独特的物化性能, 是一种真正的“绿色”溶剂, 已广泛和成功地用于材料制备、催化、金属电沉积、燃料电池等领域<sup>[2-4]</sup>. 离子液体作为一种溶剂, 提供了与传统分子溶剂完全不同的环境, 一些化学反应(包括电化学反应)在离子液体中进行则可能取得与传统化学不同的令人惊异的结果. 在金属的电解精炼方面, 离子液体是一种理想的室温液态电解质, 它融合了高温熔盐和水溶液的优点: 具有较宽的电化学窗口, 在室温下即可得到在高温熔盐中才能电沉积得到的金属和合金, 但没有高温熔盐那样的强腐蚀性; 同时, 在离子液体中还可电沉积得到大多数能在水溶液中得到的

金属, 且无副反应, 因而得到的金属质量更好, 特别是对铝、钛、硅和锆等很难在水溶液中电沉积得到的金属更是如此. 离子液体的上述特性及其良好的电导率使之成为电沉积研究的崭新的电解质. 在金属及其氧化物的溶解腐蚀、矿物中有价元素提取分离等方面, 离子液体具有不易挥发和燃烧、可溶解许多无机物和有机物、易通过物理方法再生的优点, 是一种新型“绿色”溶剂. 这些特性使其在冶金和材料制备领域尤其是有色金属提取与分离等方面具有广阔的应用前景. 在国家自然科学基金的资助下, 中国科学院过程工程研究所、长春应用化学研究所、中南大学、昆明理工大学等单位陆续开展了相关研究工作, 并取得了一定进展. 本文就国内外这一领域的研究热点、进展和趋势, 结合本课题组开展的研究工作, 着重介绍离子液体在金属及其氧化物的溶解与腐蚀、活泼金属镁铝钛电沉积及黄铜矿湿法冶金中的应用.

## 2 离子液体中金属及其氧化物的溶解与腐蚀

金属的氧化过程对金属提取与分离、废旧金属回收、催化剂预处理等都至关重要. 通常金属氧化物在大多数分子溶剂中都不溶解, 往往需要使用强酸溶液或高温熔盐溶解, 存在酸耗大、酸性废水难循环利用、环境负担重、能耗高、腐蚀性强等问题. 寻找一种节能、环保、选择性高和溶解性好的溶剂来溶解金属及其氧化物对金属的提取、分离和提纯及金属防腐保护等具有重要意义, 离子液体这一“绿色”溶剂的出现提供了可能. 研究发现离子液体可溶解有机物、无机物、有机金属、聚合物等不同物质, 是许多化学反应的良好溶剂且溶解度

收稿日期: 2008-09-12, 修回日期: 2008-10-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50564006); 云南省自然科学基金重点资助项目(编号: 2005E0004Z); 云南省自然科学基金面上基金资助项目(编号: 2008E0004A); 云南省教育厅研究基金重点资助项目(编号: 07Z40082)

作者简介: 田国才(1976-), 男, 云南省曲靖市人, 博士, 副教授, 冶金物理化学专业, Tel: 0871-5198154, E-mail: tiangc@iccas.ac.cn.

相对较大. 它被广泛应用于金属络合物光谱学研究, 溶解纤维素、吸收  $\text{CO}_2$  及  $\text{SO}_2$  等气体<sup>[2-4]</sup>. 近年来, 一些学者已经开展了离子液体中金属及其氧化物的溶解与腐蚀方面的研究工作, 并取得了一定进展.

早在 1998 年 Behl 等<sup>[5]</sup>研究发现铝在室温下的熔融盐 1-乙基-3-甲基咪唑-二(三氟甲基磺酰)亚胺 ([Emim]Tf<sub>2</sub>N) 中会溶解. 随后, 一些学者<sup>[6-8]</sup>研究发现锂电池的电流载体铝的保护层  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在室温熔融盐中由于电解质阴离子的作用, 通常容易被破坏, 进而金属也发生了溶解. 这一研究结果使人们认识到金属及其氧化物可以溶解在离子液体中, 为此开展了一系列的研究工作.

2003 年 Arena 等<sup>[9]</sup>详细研究了 1018 碳钢在氯化-1-丁基-3-甲基咪唑([C<sub>4</sub>mim]Cl)、1-己基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([C<sub>6</sub>mim]PF<sub>6</sub>)、1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([C<sub>8</sub>mim]PF<sub>6</sub>)、1-丁基-3-甲基咪唑二(三氟甲磺酰)亚胺盐 ([C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N) 离子液体中的腐蚀行为, 发现 1018 碳钢在离子液体中的抗腐蚀性非常优秀, 腐蚀速率很低, 仅为 3~13  $\mu\text{m/a}$ .

Uerdingen 等<sup>[10]</sup>研究了 90 °C 时碳素钢、奥氏体不锈钢、镍基合金 C22、铜、黄铜和铝(AlMg<sub>3</sub>) 在 7 种离子液体中的腐蚀情况, 发现合金 C22 一般不腐蚀, 在稀释的以磷酸二甲酯为阴离子的离子液体中它也仅为中度侵蚀, 碳钢和铝在离子液体中的腐蚀情况主要依赖于离子液体中阳离子成分和阴离子的化学结构, 在稀释的离子液体中, 像甲苯磺酸和二甲磷酸盐型的阴离子具有更高的腐蚀性, 铝合金一般不被腐蚀, 铜、黄铜在温度较高的离子液体中腐蚀严重. 但在离子液体中金属材料上形成表面层的类型和性质尚不清楚.

近来, Abbott 等<sup>[11]</sup>研究了碳钢、不锈钢、镍合金在离子液体中的溶解和腐蚀情况, 发现 Cu 和其他金属(如 Pt, Au, Al 和 Ti 等)在有氯离子存在的离子液体中会被氧化而溶解进入液体中, 而金属在高浓度的离子液体中则作为还原物被破坏, 氯离子则作为很好的配位体来溶解金属. Perissi 等<sup>[12]</sup>研究发现, 铜、镍、AISI1018 钢、黄铜等在 [C<sub>4</sub>mim]Tf<sub>2</sub>N 离子液体中有腐蚀溶解, 腐蚀电流密度由温度分别为 150, 250, 275 和 325 °C 浸泡 48 h 的实验结果外推和由极化电阻测得. Abbott 等<sup>[13]</sup>系统研究了金属氧化物 ZnO, CuO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在氯化胆碱及硫脲形成的离子液体中的溶解情况, 发现离子型氧化物(如 ZnO, CuO)可以非常好地溶解在该离子液体中, 而共价型的氧化物(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )则很难溶解. 最近马江华等<sup>[14]</sup>研究发现, 20 °C 时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以溶解在 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([Mmim]HSO<sub>4</sub>) 中, 溶解度为 3.81 g/L, 可以满足直接电沉积的需求.

本课题组在前期电解实验中发现作为电极的铜片在离子液体中放置一段时间后会变得光亮, 且发生失重现象, 杨坤<sup>[15]</sup>对室温下铜在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF<sub>4</sub>) 离子液体中的溶解进行了详细研究, 表明铜可以溶解在 [Bmim]BF<sub>4</sub> 离子液体中, 随着温度的升高溶解速度加快且与温度呈线性关系, 溶解了铜的离子液体放置后会析出  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  浅蓝色光亮针状晶体, 铜以  $\text{Cu}^{2+}$  离子形式存在于离子液体中. 同时, 我们对 Zn, Fe, Mg, Al, Cu 等金属在不同离子液体中的情况作了深入研究, 发现金属在离子液体中的溶解使其以金属离子的形态而不是以化合物的形式直接进入离子液体中.

这些研究工作的开展为在离子液体中进行金属电沉积研究提供了一种新的引入目标金属的方法, 具有重要的科学意义和应用前景. 虽然研究工作取得了一定进展, 但很多关键科学问题如金属及其氧化物在离子液体中的溶解和腐蚀机理、离子存在形式、溶解度及其影响因素等仍需进一步研究. 此外采用分子设计方法探索对金属及其氧化物具有优良溶解性能的廉价离子液体也是一个重要的研究方向.

### 3 离子液体在有色金属铝镁钛电沉积中的应用

电沉积是指金属或合金从其化合物的水溶液、非水溶液或熔盐中电化学沉积的过程, 它是金属电解冶炼、电解精炼、电镀、电铸过程的基础, 是获得金属和合金普遍使用的方法. 作为电化学沉积中的电解质, 水溶液受水的电化学窗口的限制, 熔盐则一般温度较高. 而离子液体作为一种新兴的绿色溶剂, 它是完全由离子组成的室温熔盐体系, 具有良好的导电性和较宽的电化学窗口(一般 >4 V), 是金属电沉积的一种非常有前途的“绿色”电解质.

从 20 世纪 80 年代开始, 科学家们陆续开展了离子液体中金属的电沉积研究并取得了一定进展, 已在  $\text{AlCl}_3$  离子液体中电沉积出了 Cu, Ag, Ni, Co, Pd, Au, Zn, Sn, Na, Ti, Ge 等金属<sup>[16-18]</sup>, 在咪唑的氟硼酸盐、氟磷酸盐、三氟甲基磺酸盐、三氟甲基磺酸亚酰胺盐等体系中电沉积出了 Sb, Cd, Ag, Ce, Mn, Mg 和 Ti 金属<sup>[11,19]</sup>. 研究发现大多数金属都能在离子液体中电沉积出来, 表 1 给出了文献报道的不同金属与合金在离子液体中的电沉积情况<sup>[11]</sup>, 根据不同阴离子形成离子液体的性能差异将其分为两大类: 不连续阴离子型[如  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  和  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$  等]离子液体和复杂阴离子型离子液体. 复杂阴离子型离子液体可以用通式  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+\text{XnY}$  来描述, 其中  $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{N}^+$  是季铵阳离子, X 通常是卤素离子,

Y 是 Lewis 或 Brønsted 酸, 而  $n$  是 Y 分子的个数. 这类离子液体中通常由于含有的 X 和 Y 不同会表现出 Lewis 或 Brønsted 酸碱性, 即其酸碱性可以通过调节 X 和 Y 的比例来实现. 这类离子液体根据实际应用情况又可分为 3 类: I 类 Y 为  $MCl_m$ , 其中 M 为 Zn, Sn, Fe, Al 和 Ga; II 类 Y 为  $MCl_m \cdot nH_2O$ , 其中 M 为 Cr, Co, Cu 和 Ni; III 类 Y 为 RZ, 其中 R 是烷基, Z 为  $CONH_2$ ,  $COOH$  和  $OH$ . 有关离子液体中金属电沉积的研究工作已经有很多综述<sup>[16-18]</sup>. 本文主要介绍离子液体在有色金属铝、镁和钛电沉积中的应用情况.

表 1 不同金属与合金在离子液体中的电沉积<sup>[11]</sup>

Table 1 Electrodeposition of various metals and alloys in ionic liquids<sup>[11]</sup>

Type of ionic liquid	Electrodeposited metal and alloy
Discrete anions	$BF_4^-$ Cd, Cu, Sb, In, Sn, Pd-In, Pd, Au, Ag, Pd-Au, In-Sb, Cd-Te, Pd-Ag
	$PF_6^-$ Cu, Ag, Ge
Type I eutectics	$N(CF_3SO_2)_2^-$ Li, Mg, Ti, Al, Si, Ta, La, Sm, Cu, Co, Eu, Ag, Cs, Ga, Ga-As, In-Sb, Sn, Nb-Sn
	$AlCl_3$ Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Pd, Au, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ti, Cr, Hg, Na, Li, Tl, La, Ga, As, Pb, Bi, Al alloys with Ag, Fe, Mg, Mn, Ni, Cu, Co, Sr, Ti, Cr, Nb, Nd, La
	$ZnCl_2$ Zn, Sn, Zn-Fe, Zn-Pt, Zn-Co, Zn-Sn, Cd, Zn-Cd, Zn-Cu, Zn-Te
Type II eutectics	$CrCl_2 \cdot 6H_2O$ Cr
Type III eutectics	Urea Zn, Zn-Sn, Sn, Cu, Zn-Pb, Ag
	Ethylene glycol Zn, Sn, Zn-Sn

活泼金属(如铝、镁)的电极电位小于氢的析出电位, 在水溶液中阴极上会析出氢气而得不到金属, 故不能采用水溶液电解, 而要采用高温熔盐电解. 该方法存在着电解温度高、耗能大、腐蚀严重、对设备要求高、成本高、环境污染严重等缺点. 因此, 研发高效-清洁节能的制备新技术非常必要.

离子液体不仅可以避免某些金属与水的反应, 还可以避免许多金属水溶液电沉积中的析氢反应, 减少副反应, 降低能耗. 与有机电解液相比, 离子液体基本无蒸汽压, 不会挥发、不易燃烧, 操作更加环保和安全. 与高温熔盐相比, 它是一种低温熔盐, 对设备的腐蚀相对较小, 且大大减少了能耗. 将离子液体作为电解质用于活泼金属(如铝、镁和钛等)的电沉积, 在室温下即可得到在高温熔盐中才能电沉积得到的金属或合金, 却没有高温熔盐那样的强腐蚀性, 且可以克服水溶液电解无法获得活泼金属的难题, 并能提高电解过程的电流效率、降低能耗, 同时副反应少, 可得到无氢无氧的金属, 减少设备腐蚀和环境污染, 实现冶金过程的绿色生产, 使传统的电冶金技术发生革命性变化. 低温离子液体电沉积技术制备金属铝、镁、钛及其合金是当今电化学冶金的研究前沿.

### 3.1 离子液体中电解制备铝

金属铝的密度小, 可塑性强, 延展性好, 易形成多种合金, 是工程中十分重要的材料. 现代铝工业生产铝主要采用 Hall-Héroult 法, 即冰晶石-氧化铝熔融盐电解法, 电解过程在电解槽内进行, 直流电经过电解质使氧化铝分解, 依靠电流的焦耳热维持电解温度在 1223~1243 K, 电解产物在阴极上是液体铝, 在阳极上是氧, 使碳阳极氧化而析出气体  $CO_2$  和  $CO$ . 铝液用真空抬包抽出, 经净化澄清后, 浇注成商品铝锭, Al 纯度一般达到 99.5%~99.7%, 以供给用户重新熔化后进行各种方式的深加工, 制成各种铝制品. 此法经过 100 多年的发展已经相当成熟, 但仍存在电解温度高、能耗巨大、污染严重等问题. 因此, 研发高效、清洁、节能的铝电解新技术对铝工业的协调可持续发展具有重要战略意义, 离子液体提供了可能.

离子液体中电解铝最早是由 Carlin 等<sup>[20]</sup> 1994 年报道的在氯化二烷基咪唑三氯化铝离子液体体系中电解铝的研究, 随后, Zhao 等<sup>[21]</sup>研究了在 2:1 的氯化-3-甲基苯胺三氯化铝([TMPA]Cl/AlCl<sub>3</sub>)离子液体中电沉积铝, 发现在该离子液体中, 阴极电极反应是一个半球扩散控制的三维瞬时成核长大过程, 铝沉积是欠电位沉积. Liao 等<sup>[22]</sup>研究了在氯化-1-乙基-3-甲基咪唑三氯化铝([Emim]Cl/AlCl<sub>3</sub>)离子液体中电沉积铝, 以苯作添加剂, 在摩尔比 1:2 的 [Emim]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体中电沉积得到了光亮、致密的沉积层, 厚度为 27 μm, 电流密度为 56.4 A/m<sup>2</sup>.

Wu 等<sup>[23]</sup>、Zhang 等<sup>[24]</sup>进行了 [Bmim]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体体系中铝还原的研究, 并成功地实现了铝废料的回收及铝合金中铝的精炼. 在酸性范围内不纯物作阳极、纯铜片作阴极, 电解精炼过程中铝通过电化学溶解, 不纯物(杂质元素)留在阳极上, 在铜阴极上得到纯度为 99.9% 的电解铝, 且电解过程的槽电压仅 1 V, 实验温度为 100~140℃, 电流密度为 200~400 A/m<sup>2</sup>, 电流效率为 99%, 沉积厚度为 0.1~0.2 mm. 接着在 1:1 和 1:2 的 [C<sub>6</sub>mim]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体中电解出了铝, 温度范围为 90~140℃, 槽电压为 2.5~3.4 V<sup>[25,26]</sup>, 发现电流密度、电流效率随温度和槽电压的增加而增加, 实验条件下的最优电冶金参数为温度 110℃, 槽电压 3.5 V, 电解液的摩尔比为 1:1.7. 表 2 列出了他们用 AlCl<sub>3</sub> 型离子液体电解铝和电解精炼铝的经济技术指标及其与现有的工业电解和精炼技术指标的比较. 从表可以看出, 离子液体电解冶炼和精炼过程可以在低温下进行, 且没有  $CO_2$  和  $CO$ 、碳的氟化物产生, 各项技术经济指标均优于传统的高温熔盐电解冶炼和电解精炼过程. 因此在离子液体

中进行铝的电解或电解精炼具有反应条件温和、能耗低、无污染等特点,可大幅度降低能耗和生产成本,减少环境污染. 澳大利亚 CSIRO 轻金属公司报道,使用离子液体可节省炼铝用电 20%~30%.

Jiang 等<sup>[27]</sup>研究了温度 295.65, 333.15 和 363.15 K 时铝在  $[C_6mim]Cl/AlCl_3$  离子液体中的电沉积,室温下 (298.15 K) 电位为 -0.2 V 时就开始有铝沉积, 333.15 K 时,在 -0.3V 得到的铝沉积层表面较为粗糙且在基体上的附着力较弱,而在 363.15 K、恒电压为 0.3 V 的条件

下则可得到光滑致密的铝沉积层. 他们的进一步研究<sup>[28]</sup>显示,在 -0.1~-0.40 V 之间进行恒电压电解,可得到致密、附着力强的铝沉积层. 恒电流实验表明,电流密度在  $100\sim 700\text{ A/m}^2$  之间时,得到的铝沉积层较致密且附着力好,但当电流密度大于  $1000\text{ A/m}^2$  时,得到的沉积层质量较差. Liu 等<sup>[29]</sup>也研究了铝在此种离子液体中的电沉积,结果显示在电流密度  $200\text{ A/m}^2$  下电解 2 h,可得到致密光滑的铝沉积层,厚度为  $20\ \mu\text{m}$ .

表 2 离子液体与当前电解铝和铝精炼技术经济指标的比较

Parameter	Electrowinning in ionic liquid	Conventional industrial electrowinning	Electrorefining in ionic liquid	Industrial electrorefining
Cell voltage (V)	1.5~3.5	4.2~5.0	1.0	5.0~6.0
Energy consumption (kW-h/kg)	3.0~4.0	13.2~18.7	2.5~3.0	15~18
Current density ( $\text{A/m}^2$ )	200~700	-	300	-
Electrode distance (mm)	5~20	100	-	-
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	25~150	850~1000	25~100	850~1000
CO emission (kg/t Al)	0	340	-	-
CF <sub>4</sub> emission (kg/t Al)	0	1.5~2.5	-	-

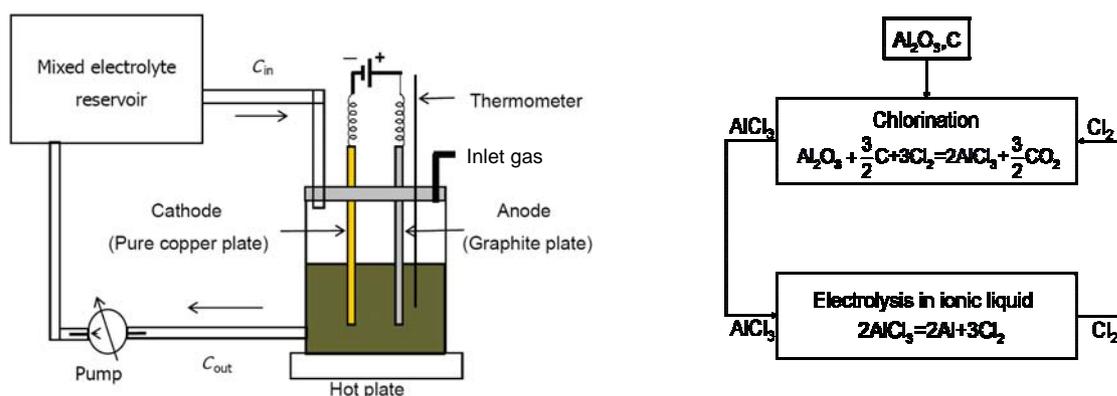


图 1 电解液循环电解实验装置(左)和 Al 分离流程(右)<sup>[30]</sup>

Fig.1 Experimental setup (left) of batch recirculating electrodeposition and proposed Al extraction process (right)<sup>[30]</sup>

2006 年 Zhang 等<sup>[30]</sup>报道了在容积为 5 L 的电解液循环电解槽中离子液体铝冶金的装置,如图 1 左图所示. 他们在原来电解槽的基础上(图 1 左图中右半部分)增加了 1 个陶瓷活塞泵和 1 个电解液存储罐(图 1 左图中左半部分),电解液从电解槽的底部流出后通过泵传输到存储罐,随后又从存储罐中返回电解槽,实现电解质的循环流动. 他们在该装置中进行了铝的电解实验研究,发现电流密度和电流效率随电解液循环速率和初始电解液浓度的增加而增加,电流密度  $160\sim 200\text{ A/m}^2$ ,电流效率为 70%~80%,电解过程中铝电沉积速率直接正比于流体速率. 在循环速率  $0.005\sim 0.100\text{ m/s}$  范围的循环操作中,槽电压在 3.0~3.5 V 时,铝沉积速率与应用槽电压无关,但正比于电解液的浓度和寿命. 在上述研究的基础上,他们提出了一种新的铝分离流程,如图 1 右图

所示,即在氯气气氛中将  $Al_2O_3$  用 C 还原并氯化形成  $AlCl_3$ ,于离子液体中进行电解制备金属铝,电解产生的  $Cl_2$  返回  $AlCl_3$  制备流程循环使用.

Abedin 等<sup>[31]</sup>研究了铝在  $[BMP]Tf_2N$ ,  $[Emim]Tf_2N$ ,  $[P_{14666}]Tf_2N$  离子液体中的电沉积. 纳米级的铝可以在  $[BMP]Tf_2N/AlCl_3$  中沉积出来,沉积层均匀、致密、光亮、颗粒均匀,大小为纳米尺度;但在  $[Emim]Tf_2N$  中仅能得到粗的微米尺寸立方型的 Al 粒子且粒子尺寸随温度升高而增加很大;在  $[P_{14666}]Tf_2N$  离子液体中非常薄的 Al 膜在  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时平均生长厚度为 35 nm. Vaughan 等<sup>[32]</sup>用更便宜的季磷离子液体  $[P_{14666}]Cl/AlCl_3$  研究了  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时铝、镁和钛的电沉积,发现  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$  和  $TiCl_4$  可以完全溶解在  $[P_{14666}]Cl$  中,而  $MgCl_2$  仅部分可溶. 电沉积得到的铝质量较好,致密光滑,但季磷离子液体电导率

低使沉积的电流密度较低. 2008年他们进一步的研究<sup>[33]</sup>表明使用季膦离子液体进行铝的电解能耗更低, 为 1.06~1.32 kW·h/kg, 比 Zhang 等<sup>[30]</sup>的结果低许多. 此外, 增加电极之间的距离将增加能耗.

2007年 Abedin 等<sup>[34]</sup>研究了铝在[BMP]TFO 和[BMP]Tf<sub>2</sub>N 离子液体中的电沉积, 得到的纳米 Al 沉积物非常光亮、致密, 晶型很好, 厚度为 30~40 nm. Moustafa 等<sup>[35]</sup>研究了[Py<sub>14</sub>]Tf<sub>2</sub>N 和[Emim]Tf<sub>2</sub>N/AlCl<sub>3</sub> 中 Al 在 Au(111)及多晶 Au 基底上的电沉积, 当电压为-2.0 V 时铝沉积层厚度为 100 nm. 最近, Liu 等<sup>[36]</sup>研究了铝在[Emim]Tf<sub>2</sub>N/AlCl<sub>3</sub> 和[Emim]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体中的电沉积, 发现电沉积后离子液体颜色由无色变成了紫色, 认为导致这一变化的原因是咪唑环发生了断裂, 从而导致沉积物晶粒尺寸变小. 最近, 高丽霞等<sup>[37]</sup>在[Et<sub>3</sub>NH]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体中电沉积制备出金属铝, 表明

在 Al 电极上铝沉积的成核机理为三维瞬时成核过程, 恒电位电解沉积结果表明, 在室温、电位-2.4 V (vs. Pt) 和电解时间 20 min 的条件下, 沉积铝的表面形貌较平整致密, 电流效率达 73%, 沉积铝的纯度达 96%.

本课题组<sup>[38,39]</sup>系统研究了 Al 在[Bmim]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体中的电沉积, 发现 373.15 K、电流密度为 110.09 A/m<sup>2</sup> 条件下可获得最好的铝沉积层, 致密层厚度为 70 μm, 能谱分析沉积层中铝含量超过了 99.9% (ω); 同时考察了不同添加剂对沉积层的影响. 图 2 为 373.15 K 时 [Bmim]Cl/AlCl<sub>3</sub> 离子液体中加入不同添加剂电解 6 h 后铝沉积层正面形貌电镜扫描照片. 从图可以看出加入 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl 后得到的铝沉积层表面晶粒都有所细化, 添加 NH<sub>4</sub>Cl 后电解得到的铝沉积层表面晶粒枝晶细化非常明显, 沉积层变得光亮, 而添加 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> 后电解得到的铝沉积层颜色变暗.

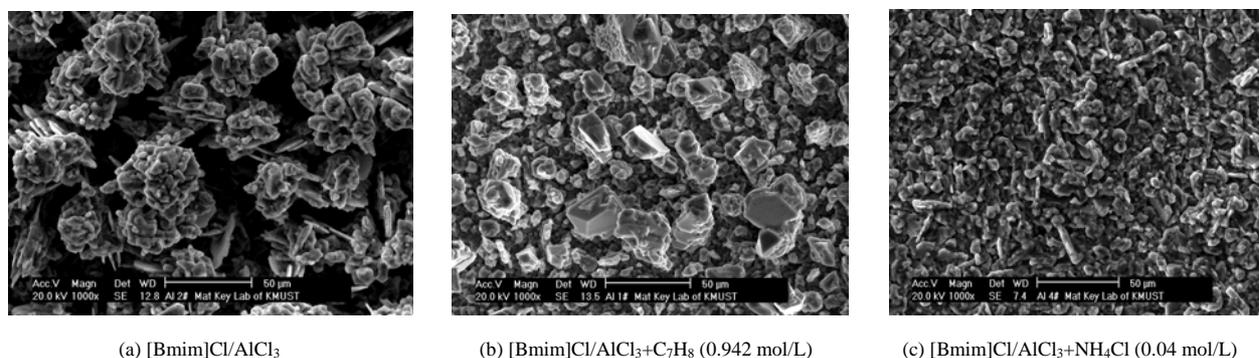


图 2 373.15 K 温度下加入不同添加剂电解 6 h 后铝沉积层的 SEM 图

Fig.2 SEM images of electrodeposited Al layer surface by electrowinning at 373.15 K for 6 h at 130 A/cm<sup>2</sup> current with different additives

综上所述, 采用离子液体电解再生铝不仅可以使电解过程在室温或接近室温下进行, 而且还能有效除去其中的杂质, 获得高质量的金属铝, 显著降低电解过程的能耗, 是一种非常有发展前途的电化冶金新技术. 目前旗舰、CSIRO 矿业及 Rio Tinto 矿业正在共同开发离子液体炼铝的工业技术. 美国阿拉巴马大学、奥尔巴尼研究中心、世纪铝业、Secat Inc 公司及肯塔基大学联合将离子液体电解制备金属铝作为工业技术项目强力支持, 正在将 Zhang 等<sup>[30]</sup>提出的铝分离流程进行工业化开发和研究. 虽然目前离子液体中铝的电解冶炼和精炼的研究取得了很大进展, 但电沉积过程枝晶严重、沉积层厚度较小等问题有待进一步研究. 此外, 目前报道的用于铝电解的离子液体都是 AlCl<sub>3</sub> 型或含氟的离子液体, 由于 AlCl<sub>3</sub> 型离子液体性质不稳定, 对水敏感, 需要在真空或惰性气氛下制备和使用, 而一些含氟的离子液体会与水发生反应生成 HF, 限制了其应用. 因此探索在条件温和、成本较低的离子液体中直接电解 AlCl<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的

新方法也是一个非常重要的方向.

### 3.2 离子液体中电沉积镁

镁被称为 21 世纪的“绿色”工程材料, 从原料中分离提取镁一直吸引着广大研究者. 多年来, 人们一直试图从非水溶液中还原镁, 但由于镁的非常负电极电势、高电荷密度和反应活性要求镁电沉积的电解液应非质子型的. 用高温熔盐电解生产镁已广泛研究并工业化, 普遍采用 MgCl<sub>2</sub> 混合熔融盐电解法在 700~800 °C 下获得镁, 其能耗约为 10~13 kW·h/kg. 低温下简单从溶液中沉积镁一直是广大科学家的最大愿望, 离子液体的出现为低温下沉积镁提供了可能.

2004 年 Yazaki 等<sup>[40]</sup>研究了 Mg 合金(AZ31)阳极在离子液体中的电化学行为和界面形态. 随后, Nuli 等<sup>[41]</sup>在[PMP](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N 和 Mg(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 体系中电沉积出了镁, 但所得镁的光滑性、致密性不好. 2006 年他们研究了在[Bmim]BF<sub>4</sub> 和 Mg(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中在 Pt, Ni, Ag 和不锈钢基底上电沉积镁, 发现镁只能在 Ag 基底上形成镁膜,

且沉积过程是一个可逆过程<sup>[42]</sup>. 随后, 他们在有机电解质体系  $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2$ /四氢呋喃和离子液体体系  $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  中在 Ni, Ag 和 Cu 基底上电沉积镁, 发现镁只能在 Ag 基底上形成 Mg-Ag 合金<sup>[43]</sup>.

最近, Cheak 等<sup>[44]</sup>研究了 Mg 在  $[\text{Emim}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{BMP}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  和  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  离子液体中的电沉积, 发现由于电化学窗口的原因, 咪唑型离子液体适合还原  $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  和 BMP 体系, 可以用来还原其他镁盐, 有机电解质中加入适当的  $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$  或离子液体中加入格氏试剂可以提高 Mg 的沉积效率. 从这些工作中可以看出, 金属镁可以在离子液体中电沉积出来, 但相关工作刚刚起步, 很多问题有待进一步研究.

### 3.3 离子液体中电沉积钛

钛被称为第三金属, 有高强度、高延展、耐高温、耐腐蚀性等特点, 它的密度比铁小, 强度高于铝, 具有轻质结构, 防腐效果比铝好得多, 是一种非常有效的防腐材料和非常重要的工业材料. 目前工业化生产钛的方法为镁热还原法(Kroll 法)和钠热还原法(Hunter 法), 但生产成本高, 目前工业中广泛应用的只有 Kroll 法. 钛及其合金的低温电沉积极为有趣, 然而钛有  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ , 因此, 其电沉积的电化学机理比铝和镁复杂得多.

早在 1990 年, Carlin 等<sup>[45]</sup>就研究了  $\text{TiCl}_4$  在  $[\text{Emim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  离子液体中的电化学性质,  $\text{Ti}^{4+}$  离子通过 2 步单电子过程被还原成  $\text{Ti}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{2+}$  离子,  $\text{Ti}^{3+}$  离子则以  $\beta\text{-TiCl}_3$  形式在电极上形成棕色的沉积层, 但不能电沉积得到金属钛. 2003 年 Mukhopadhyay 等<sup>[46]</sup>报道室温下在离子液体  $[\text{Bmim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  中电沉积 Ti, 并首次利用电化学扫描隧道显微镜在室温下观察二维和三维原位相的形成. 实验采用三电极体系, 工作电极为高导热解石墨电极, Pt 环和 Pt 线分别作为对电极和参考电极, 99.999% 的  $\text{TiCl}_4$  充分溶解在离子液体中作为电解液,  $\text{TiCl}_4$  的还原过程是先还原成  $\text{TiCl}_2$ , 之后再还原成金属 Ti. Tsuda 等<sup>[47]</sup>的研究表明, 50.2 °C 下在路易斯酸性  $[\text{Emim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  离子液体中  $\text{TiCl}_4$  被还原为 Ti, 且在 Al-Ti 合金的状态沉积.

2004 年以来, 美国的海军研究所一直从事离子液体中  $\text{TiO}_2$  电解制备金属钛的研究. O'Grady 等<sup>[48-52]</sup>把长 10 cm、宽 2 mm、厚 0.25 mm 的钛箔于空气中在 550 °C 处理 140 h, 将表面先氧化出一层  $\text{TiO}_2$ , 然后在  $[\text{Emim}]\text{Cl}$  离子液体中电解还原, 循环伏安曲线有变化, 可能有金属钛还原出来.

2005 年 Mukhopadhyay 等<sup>[53]</sup>报道室温下在离子液体  $[\text{Bmim}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  中沉积纳米级钛金属丝, 实验装置和电解液组成与 2003 年的工作类似, 不同的是采用的

工作电极为 Au(111). 研究发现沉积开始时金基体上首先沉积一层厚度大约为 0.25 nm 的二维  $\beta\text{-TiCl}_3$ , 这一过程中为欠电位沉积, 随着扫描的进行, 沉积由欠电位沉积转变为过电位沉积, 生长也由二维转变为三维, -1.8 V 的条件下逐渐形成一层 1~2 nm 的钛沉积层. Kayayana 等<sup>[54]</sup>研究了  $\text{TiCl}_4$  在  $[\text{BMP}]\text{TFSI}$  离子液体中的还原,  $\text{TiBr}_4$  可以溶解在 Lewis 碱性  $[\text{BMP}]\text{Br}$  中, 还原步骤为  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}(\text{Ti}^{2+})$ ,  $[\text{BMP}]\text{TFSI}$  中含  $\text{TiBr}_4$  而不含  $[\text{BMP}]\text{Br}$ , 沉积温度为 180 °C 时, 在 -2.3 V 下还原  $\text{Ti}^{4+}$  产生了部分 Ti 与 TFSI<sup>-</sup> 阴离子的复合物, 在低于 -3.0 V 以下可以得到没有 TFSI 的 Ti.

2007 年 Andriyko 等<sup>[55]</sup>研究了 60 °C 时  $\text{TiCl}_4$  在  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  和  $[\text{Bmmim}]\text{N}$  离子液体中的电化学行为, 发现  $\text{TiCl}_4$  的还原过程是单电子过程, 在  $[\text{Bmmim}]\text{N}$  离子液体中  $\text{Ti}(\text{IV})$  仅还原到  $\text{Ti}(\text{III})$ , 这一过程是不可逆的, 而且  $\text{Ti}(\text{IV})$  与 6 个咪唑环形成了 1 个很大的配合物.

上述这些研究工作表明, 金属 Ti 可以在离子液体中电沉积出来, 但研究工作还刚开始, 而且 Ti 的还原过程和机理非常复杂, 因此弄清离子液体中 Ti 的存在形式、还原机理等问题对开发离子液体低温制备金属钛的新工艺具有非常重要的意义, 筛选和开发新的离子液体进行  $\text{TiCl}_4$  或  $\text{TiO}_2$  直接电解制备金属钛也是一个重要的研究方向.

## 4 离子液体在黄铜矿湿法冶金中的应用

黄铜矿是一种最常见的硫化铜矿, 同时也是最难浸出的硫化铜矿, 黄铜矿的浸出是铜硫化矿湿法冶金的核心. 多年来, 人们一直致力于各种黄铜矿湿法冶金工艺, 如黄铜矿浸直接浸出法(物料不经过预处理, 直接加入较强的氧化剂, 破坏黄铜矿晶格, 使铜易于浸出)和焙烧-浸出法, 虽然这些方法取得了很大进展, 但结果并不十分满意. 探索高效清洁的黄铜矿湿法冶金方法是冶金工作者一直努力的课题之一. 离子液体可以溶解很多无机物, 尤其是对金属氧化物有选择性溶解能力, 在湿法冶金方面有很好的应用前景.

最早在离子液体中开展湿法冶金研究的是澳大利亚纽卡斯尔大学的 McCluskey 等<sup>[56]</sup>, 他们用离子液体  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  与  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$  浸出黄铜矿, 所用黄铜矿含铜 24%, 主要不纯物为  $\text{FeS}_2$ . 100 °C 下当水: $[\text{Bmim}]\text{BF}_4 + \text{Fe}(\text{BF}_4)_3$  为 1:1 时, 浸出 8 h 后可获得很高的铜浸出率 (>90%). 随后, 他们用  $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 硫脲体系从黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿、闪锌矿的伴生金矿中浸出金和银<sup>[57]</sup>, 发现低值金属的浸出率很低, Au 的浸出率与  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  + 硫脲体系中的浸出率相近, 而银

的浸出率则很高,进一步研究表明浸出后的离子液体经活性炭处理后可返回浸出过程循环使用而不影响 Au 和 Ag 的浸出率。

最近, Whitehead 等<sup>[58]</sup>报道了在水溶液中加入 [Bmim]HSO<sub>4</sub>+硫脲体系+Fe(III)浸出铜的硫化矿、金矿与银矿,发现浸出温度为 70℃时 Cu 浸出率比 Fe 高很多,而且当水中离子液体含量由 10%( $\omega$ )增加到 100%( $\omega$ )时, Cu 的浸出率由 55%增加为 87%,明显高于相同条件下直接用 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浸出的情况, 20~50℃时人造氧化矿和天然硫化矿 Cu 浸出率都大于 80%, Ag 的浸出率大于 60%(大于酸溶液)。通过对不同离子液体的研究发现最有效的离子液体是 [Bmim]HSO<sub>4</sub>。在 [Bmim]HSO<sub>4</sub> 离子液体中,我们课题组目前已经得到了 89.1%的 Cu 浸出率,而且已经成功地将铜从离子液体浸出液中电沉积出来,所得沉积层致密光亮。

可以看出在离子液体中浸出黄铜矿 Cu 的浸出率很高,由于离子液体几乎没有蒸汽压,不会挥发,实验已证实使用后的离子液体经简单处理后循环使用不影响有价元素的浸出效果,而且浸出的 Cu 可以在离子液体中直接电沉积出来。这一研究成果有望开发成一套黄铜矿零排放的绿色湿法冶金新技术,同时可解决当前贵金属提取分离中存在的环境污染严重的问题。

## 5 结语

离子液体作为一种新型的反应介质,同时具有有机溶剂和高温熔盐的优点而成为非常有前途的低温“绿色”溶剂,将其用于有色金属提取分离只需在室温或接近室温下进行,具有反应条件温和、能耗低、无污染等特点,可大幅度降低生产成本,具有巨大潜力。

近年来随着研究的深入和创造性成果的不断涌现,离子液体在有色金属提取分离领域的应用取得了可喜成绩。然而离子液体是一种新的物质,对其研究总体上还处于初级阶段,未知的方面还很多,一些性质还不清楚,在有色金属提取与分离方面还有如下问题需要进行大量的工作:(1)离子液体结构与性质的基础问题,包含离子液体结构、离子的存在形式等对其性质的影响。不同的阴阳离子组合可以形成不同的离子液体。理论上,现有的阴阳离子可以组合形成 10<sup>18</sup>种不同的离子液体,对如此众多的离子液体进行实验研究几乎是不可能的,即使对少数离子液体进行研究也将耗费大量人力物力。物质的结构决定其性质,加强结构与性质关系的研究,从而根据特定需求设计出所需离子液体,减少实验的盲目性和局限性是一个非常重要的研究方向;(2)离子液体中金属及其氧化物的溶解与腐蚀、金属电沉积的

机理及如何改善提取分离所得金属的质量等问题。很多金属及其氧化物可以溶解在离子液体中,而且几乎所有金属都可以从离子液体中电沉积出来,但影响因素及其控制、离子液体的作用、金属离子存在形态、移动等微观机理的研究是难点和热点问题;(3)离子液体的抗水化、抗氧化及离子液体合成的大规模集成系统、循环利用等问题。当前很多研究都集中在 [Emim]Cl, BPC 和 AlCl<sub>3</sub>, PF<sub>6</sub>, ZnCl<sub>2</sub> 型离子液体,而它们都极易吸水或与水反应,故操作必须在惰性气体保护下的手套箱中进行,而且目前离子液体的合成成本较高,循环使用率不高。因此探索条件温和、技术路线简单的大规模集成系统、循环综合利用技术、降低成本是大规模工业应用面临的瓶颈问题;(4)离子液体中有色金属提取分离的新工艺技术。相信随着研究的日益深入,在有色金属提取分离领域中离子液体将发挥越来越重要的作用,真正形成一个新兴的离子液体冶金领域。

## 参考文献:

- [1] Welton T. Room-temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis [J]. Chem. Rev., 1999, 99(8): 2071-2083.
- [2] 李汝雄. 绿色溶剂—离子液体的合成与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 10.
- [3] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体—从基础研究到工业利用 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 12.
- [4] 邓友全. 离子液体—性质、制备与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006. 10.
- [5] Behl W K, Plichto E J. Stability of Aluminum Substrates in Lithium-ion Battery Electrolytes [J]. J. Power Sources, 1998, 72: 132-135.
- [6] Yang H, Kwon K, Devine T M, et al. Aluminum Corrosion in Lithium Batteries: An Investigation Using the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(12): 4399-4404
- [7] Sakaabe H, Matsumo H. Battery Symposium in Japan, 3rd Ed. [M]. Tokyo: Fukuoka, 2002. 270.
- [8] Zhang S, Jow T R. Aluminum Corrosion in Electrolyte of Li-ion Battery [J]. J. Power Sources, 2002, 109: 458-462.
- [9] Arena M F, Reddy R G. Corrosion of Steel in Ionic Liquids [J]. J. Min. Metall., 2003, 39(1/2)B: 81-91.
- [10] Uerdingen M, Treber C, Balsler M. Corrosion Behaviour of Ionic Liquids [J]. Green Chem., 2005, 7: 321-325.
- [11] Abbott A P, Katy J, McKenzie T, et al. Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8: 4265-4279.
- [12] Perissi I, Bardi U, Caporali S. High Temperature Corrosion Properties of Ionic Liquids [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2349-2362.
- [13] Abbott A P. Processing Metal Oxides Using Ionic Liquids [J]. Trans. Inst. Min. Metall. C, 2006, 115(1): 15-18.
- [14] 马江华, 李玉平, 李会泉, 等. [Emim]HSO<sub>4</sub> 离子液体的合成及其在氧化铝电解中的应用 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1083-1088.
- [15] 杨坤. 铜在 Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-[bmim]BF<sub>4</sub> 及 CuSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-[bmim]BF<sub>4</sub> 体系中的电沉积研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007. 45.
- [16] 杨培霞, 安茂忠, 梁淑敏, 等. 离子液体中金属的电沉积 [J]. 电

- 镀与环保, 2006, 26(5): 1-5.
- [17] 刘艳升, 严骏, 徐春明, 等. 离子液体在电沉积金属和半导体材料中的应用 [J]. 化学通报, 2004, 67: W105-6.
- [18] 尹振, 翟玉春. 室温离子液体在电化学沉积中的研究进展 [J]. 有色矿冶, 2005, 21: 49-51.
- [19] Akihiro N V. Highly Conductive Polymer Electrolytes Prepared by *In-situ* Polymerization of Vinyl Monomers in Room Temperature Molten Salts [J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45(8): 1265-1270.
- [20] Carlin R T, Wilkes J S. Chemistry and Speciation in Room Temperature Chloroaluminate Molten Salts [A]. Mamantov G, Popoved A I. The Chemistry of Nonaqueous Solutions [C]. Aufl. Weinheim/Bergst: Verlag Chemie, 1994. 297-303.
- [21] Zhao Y G, Vandernoot T J. Electrodeposition of Aluminium from Room Temperature  $\text{AlCl}_3$ -TMPAC Molten Salts [J]. *Electrochim. Acta*, 1997, 42(11): 1639-1643.
- [22] Liao Q, Pitner W R. Electrodeposition of Aluminum from the Aluminum Chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt with Benzene [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 936-942.
- [23] Wu B, Reddy R G, Rodgers R D. Aluminum Reduction via Near Room Temperature Electrolysis in Ionic Liquids [J]. *Light Metals*, 2001, (1): 237-243.
- [24] Zhang M, Kamavaram V, Reddy R G. New Electrolytes for Aluminum Production: Ionic Liquids [J]. *JOM*, 2003, 55(9): 54-57.
- [25] Zhang M, Kamavaram V, Reddy R G. Aluminum Electrowinning in Ionic Liquids at Room Temperature [J]. *JOM*, 2004, 56(11): 334-339.
- [26] Zhang M, Kamavaram V, Reddy R G. Aluminum Electrowinning in Ionic Liquids at Room Temperature [J]. *Light Metals*, 2005, (1): 583-588.
- [27] Jiang T, Chollier M J, Brym B. Electrodeposition of Aluminium from Ionic Liquids: Part II. Studies on the Electrodeposition of Aluminum from Aluminum Chloride ( $\text{AlCl}_3$ )-Trimethylphenylammonium Chloride (TMPAC) Ionic Liquids [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201: 10-18
- [28] Jiang T, Chollier M J, Brym B. Electrodeposition of Aluminum from Ionic Liquids: Part I. Electrodeposition and Surface Morphology of Aluminum from Aluminum Chloride ( $[\text{Emim}]\text{Cl}$ ) Ionic Liquids [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201: 1-9.
- [29] Liu Q X, Abedin S Z E, Endres F. Electroplating of Mild Steel by Aluminum in a First Generation Ionic Liquid: A Green Alternative to Commercial Al-plating in Organic Solvents [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201: 1352-1356.
- [30] Zhang M, Reddy R G. Electrical Field and Current Density Distribution Modeling of Aluminum [J]. *Electrochem. Soc. Trans.*, 2006, 1(16): 47-60.
- [31] Abedin S Z E, Moustafa E M, Hempelmann R, et al. Electrodeposition of Nano and Microcrystalline Aluminum in Three Different Air and Water Stable Ionic Liquids [J]. *Chem. Phys. Chem.*, 2006, 7: 1535-1543.
- [32] Vaughan J, Tu J, Dreisinger D. Ionic Liquid Electrodeposition of Reactive Metals [J]. *TMS*, 2006, 6: 469-474.
- [33] Vaughan J, Dreisinger D. Electrodeposition of Aluminum from Aluminum Chloride-Trihexyl(tetradecyl) Phosphonium Chloride [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155 (1): D68-D72.
- [34] Abedin S Z E, Polleth M, Meiss S A, et al. Ionic Liquids as Green Electrolytes for the Electrodeposition of Nanomaterials [J]. *Green Chem.*, 2007, 9: 549-553.
- [35] Moustafa E M, Abedin S Z E, Shkurankov A, et al. Electrodeposition of Al in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids: *In situ* STM and EQCM Studies [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111: 4693-4703.
- [36] Liu Q X, Abedin S Z E, Endres F. Electrodeposition of Nanocrystalline Aluminum: Breakdown of Imidazolium Cations Modifies the Crystal Size [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(5): D357-D362.
- [37] 高丽霞, 王丽娜, 齐涛, 等. 离子液体  $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$  中电沉积法制备金属铝 [J]. *物理化学学报*, 2008, 24(6): 939-944.
- [38] 王喜然. BMIC- $\text{AlCl}_3$  离子液体电解精炼铝的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006. 42.
- [39] 赵秋凝. 在 BMIC- $\text{AlCl}_3$ -R 离子液体中电解精炼铝的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007. 58.
- [40] Yazaki T, Horiuchi M. Anodic Behavior of Mg Alloy (AZ31) in Ionic Liquid [A]. Joint International Meeting—206th Meeting of the Electrochemical Society [C]. Tokyo: The Electrochemical Society of Japan, 2004: 2242-2244.
- [41] Nuli Y, Yang J, Wu R. Reversible Deposition and Dissolution of Magnesium from  $[\text{Bmin}]\text{BF}_4$  Ionic Liquids [J]. *Electrochem. Commun.*, 2005, 7: 1105-1110.
- [42] Nuli Y, Yang J, Wang P. Electrodeposition of Magnesium Film from BMIMBF<sub>4</sub> Ionic Liquids [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252(23): 8086-8090.
- [43] Feng Z Z, Nuli Y, Wang J L, et al. Study of Key Factors Influencing Electrochemical Reversibility of Magnesium Deposition and Dissolution [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153: C689-C693.
- [44] Cheek G T, O'Grady W E, Abedin S Z E, et al. Studies on the Electrodeposition of Magnesium in Ionic Liquids [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155: D91-D95.
- [45] Carlin R T, Osteryoung R A, Wilkes J S, et al. Studies of Titanium(IV) Chloride in a Strongly Lewis Acidic Molten Salt: Electrochemistry and Titanium NMR and Electronic Spectroscopy [J]. *Inorg. Chem.*, 1990, 29: 3003-3006.
- [46] Mukhopadhyay I, Freyland W. Electrodeposition of Ti Nanowires on Highly Oriented Pyrolytic Graphite from an Ionic Liquid at Room Temperature [J]. *Langmuir*, 2003, 19(6): 1951-1953.
- [47] Tsuda T, Hussey C L, Stafford G R, et al. Electrochemistry of Titanium and the Electrodeposition of Al-Ti Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150: C234-C243.
- [48] O'Grady W E, Cheek G T. Low Temperature Refining and Formation of Refractory Metals [P]. US Pat.: 2004/0262166, 2004-12-30.
- [49] O'Grady W E, Cheek G T. Low Temperature Refining and Formation of Refractory Metals [P]. WO Pat.: 2005/010238, 2005-03-02.
- [50] O'Grady W E, Cheek G T. Low Temperature Refining and Formation of Refractory Metals [P]. WO Pat.: 2006/009700, 2006-01-26.
- [51] O'Grady W E, Cheek G T. Low Temperature Refining and Formation of Refractory Metals [P]. US Pat.: 2007/7169285, 2007-01-30.
- [52] O'Grady W E, Cheek G T. Low Temperature Refining and Formation of Refractory Metals [P]. US Pat.: 2007/0034521, 2007-02-15.
- [53] Mukhopadhyay I, Aravinda C L, Borissov D, et al. Electrodeposition of Ti from  $\text{TiCl}_4$  in the Ionic Liquid 1-Methyl-3-butyl-imidazolium Bis(trifluoro methyl sulfone) Imide [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50: 1275-1281.
- [54] Kayayana Y, Ogawa K, Miura T. Electrochemical Reduction of Titanium Tetrabromide in a Hydrophobic Room Temperature Molten Salt [J]. *Electrochemistry*, 2005, 73(8): 556-578.

- [55] Andriyko Y, Nauer G E. Electrochemistry of  $TiCl_4$  in 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Azide [J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 53: 957–962.
- [56] McCluskey A, Lawrance G A, Leitch S K, et al. Ionic Liquids and Metal Ions: From Green Chemistry to Ore Refining [A]. Rogers R, Seddon K R. *Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry* [C]. Washington DC: Am. Chem. Soc., 2002. 199–204.
- [57] Whitehead J A, Lawrance G A, McCluskey A. Green Leaching: Recyclable and Selective Leaching of Gold-bearing Ore in an Ionic Liquid [J]. *Green Chem.*, 2004, 6: 313–315.
- [58] Whitehead J A, Zhang J, Pereira N, et al. Application of 1-Alkyl-3-methyl-imidazolium Ionic Liquids in the Oxidative Leaching of Sulphidic Copper, Gold and Silver Ores [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 88: 109–12.

## Application of Ionic Liquids in Metallurgy of Nonferrous Metals

TIAN Guo-cai, LI Jian, HUA Yi-xin

(*Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China*)

**Abstract:** Ionic liquids as green solvents have shown important application in the extraction and separation of nonferrous metals. The new and important fundamental and applied research results in extraction and separation of nonferrous metals with ionic liquids, including the dissolution and corrosion of metals and metal oxides, electro-deposition of active metals such as Mg, Al and Ti, and hydrometallurgy of chalcopyrite, are introduced in this paper. It is shown that ionic liquids involved processes can be carried out at or near room temperature, which can significantly lower the energy consumption, operation cost, and pollutant emission.

**Key words:** ionic liquid; nonferrous metal; corrosion; electro-deposition; hydrometallurgy; chalcopyrite