

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0732 - 05

室温氯化铜 - 氯化钠溶液中铜氯络合物浓度的电化学分析

张艳清^{1,2}, 李和平^{1*}, 刘庆友¹, 徐丽萍¹, 张磊³

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 安徽省地质测绘技术院, 安徽 合肥 230022)

摘要: 运用 Tafel 极化曲线和线性电势扫描法研究了常温弱酸性 $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ 溶液中铜氯络合物体系的电化学放电机理。通过测量不同浓度配比的 $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ 溶液的极化曲线得到各自的交换电流密度, 然后根据电化学反应级数法计算直接在电极上放电的 $\text{Cu}(\text{II}) - \text{Cl}$ 络合物的配位数。并且运用线性电势扫描法进一步研究了此络合物在铂电极上的还原反应, 在体系可逆的情况下计算得到其发生放电反应的离子浓度。结果表明: 溶液中存在的主要络离子是 $[\text{CuCl}]^+$, 在铂电极上发生电化学反应的铜络离子是 $[\text{CuCl}]^+$ 。铜氯络离子在铂电极上的还原反应分两步进行, 其中第一步为可逆的单电子还原过程, 体系中 $[\text{CuCl}]^+$ 和 Cu 的电化学反应级数均为一级; $4.000 \text{ mol/L NaCl} - 0.100 \text{ mol/L CuCl}_2$ 溶液体系中发生放电反应的 $[\text{CuCl}]^+$ 的浓度为 0.086 mol/L 。研究结果为目前学术界存在广泛分歧的 Cu^{2+} 在高浓度氯离子溶液中的放电机理提供了重要的实验依据, 同时对未来湿法冶金、地质和地球化学等领域中溶解态金属络合物的电化学分析具有一定的借鉴作用。

关键词: 常温; Tafel 曲线; 伏安曲线; 铜氯络合物; 电化学

Electrochemical Analysis of the Concentration of Cupric Chloride Complex in $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ Solution at Room Temperature

ZHANG Yan-qing^{1,2}, LI He-ping^{1*}, LIU Qing-you¹, XU Li-ping¹, ZHANG Lei³

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Anhui Institute of Geological Surveying and Mapping, Hefei 230022, China)

Abstract: The electrochemical reaction mechanism of $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ weak acid solution was studied by the Tafel method and linear potential sweep voltammetry at room temperature. The exchange current densities at different concentration ratios of $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ solution were obtained from their polarization curves and the coordination number of the electrochemical reduction complex was calculated from electrochemical reaction order method. The electrochemical reduction on Pt electrode was further studied by linear potential sweep voltammetry. Finally, the concentration of the electrochemical reduction complex ion was calculated when the procedure was reversed. The results were shown that $[\text{CuCl}]^+$ is the main cupric chloride complex in solution and the one for electrochemical reduction on Pt electrode. Two one-electron reduction steps of the copper chloride complex were observed on the surface of the Pt electrode. The first step was a one-electron-transfer reversible reduction process. The electrochemical reaction orders of $[\text{CuCl}]^+$ and Cu in the system were both level one. In $4.000 \text{ mol/L NaCl} + 0.100 \text{ mol/L CuCl}_2$ solution, the concentration of the electrochemical reduction reactant ($[\text{CuCl}]^+$) was 0.086 mol/L . The results provided important experimental evidences for electrochemical reduction mechanism of Cu^{2+} in aqueous solutions with highly concentrated chloride ions.

收稿日期: 2010 - 12 - 06; 接受日期: 2011 - 03 - 22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40573046); 中国科学院大型设备研制项目(YZ200720)

作者简介: 张艳清, 博士研究生, 主要从事电分析化学研究。E-mail: zhangyanqing@mails.gyig.ac.cn。

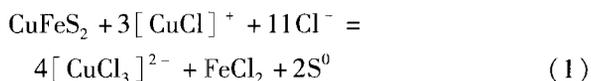
通讯作者: 李和平, 研究员, 从事实验地球化学的研究。E-mail: liheping@vip.skleg.cn。

This work can also be used as a reference for electrochemical analysis of dissolved metal complex in the fields of metallurgy, geology, geochemistry in the future.

Key words: room temperature; Tafel curve; voltammetric curve; cupric chloride complex; electrochemistry

在含有络合剂的溶液中,金属离子和络合剂之间存在一系列的络合-离解平衡,同时存在不同配位数的各种络离子^[1]。在工业生产、自然界和科学实验中,铜氯络合物广泛存在。如铜的提炼,自然界铜元素的活化、迁移和沉积过程中,都会形成各种形式的铜氯络合物 $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 、 $[\text{CuCl}_2]^-$ 、 $[\text{CuCl}]^+$ 、 $[\text{CuCl}_2]$ 、 $[\text{CuCl}_3]^-$ 和 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 等^[2-3]。

湿法冶金浸出黄铜矿的工艺中,以 Cu^{2+} 为氧化剂,高浓度 NaCl 溶液为介质, NaCl 有利于矿物的溶解,同时能提高铜的提取率^[4-6],二者会形成一系列络合物。在高浓度氯离子溶液中,因铜离子易形成络合物,提取过程遵循下列反应^[7]:



因此,对 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Cl}$ 体系电化学性质的研究一直受到各国科学家的重视^[5-9]。但由于其电化学反应的复杂性,对体系中主要存在的络合物以及发生电化学反应的络合物存在不同的观点。Lundström等^[3,8]及Bonsdorff等^[9]用热力学计算软件HSC Chemistry[®]计算得到 CuCl^+ 是溶液中存在的主要络合物,并且Lundström等通过进一步研究认为发生电化学反应的络合物也是 $[\text{CuCl}]^+$ 。Collings等^[10]的原位光谱研究结果表明常温下体系中主要存在的络合物也是 $[\text{CuCl}]^+$ 。但是,在相同pH范围内,Vazquez-Arenas等^[11]通过紫外-可见光谱和循环伏安实验认为主要存在形式及发生还原反应的物质均是 $[\text{CuCl}_3]^-$ 。

为消除上述分歧,本研究通过测量极化曲线得到交换电流密度,然后根据电化学反应级数法计算直接在电极上放电的 $\text{Cu}(\text{II})-\text{Cl}$ 络合物的配位数。早在1953年,Gerischer^[12]就运用此方法测出以 5 mol/L NaCl 为底液的碱性溶液中锌汞齐电极上直接放电的络离子品种。本文最后采用线性电势扫描法,根据伏安曲线上峰电流与扫描速率的关系来计算其浓度,对冶金工艺、地质和地球化学等领域中溶解态金属络合物的电化学分析将具有一定的借鉴作用。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

电化学实验由PAR 2263 (Princeton Applied

Research, USA)电化学工作站完成,采用典型的三电极电池,工作电极为封装于环氧树脂中的铂丝电极,处理好的铂丝电极仅下端面能与溶液接触,直径为 0.3 mm ;大面积铂片充当辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作参比电极,电位值均相对于饱和甘汞电极读出。

电解液分别为 NaCl 和 CuCl_2 溶液,由分析纯试剂 NaCl 和 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与蒸馏水配制而成,各电解液组成见表1。

1.2 电极前处理

为了提高实验结果的重现性,工作电极在每次测量之前都在金相砂纸上打磨出新鲜表面,然后依次用丙酮、无水乙醇除油,最后用蒸馏水清洗。

1.3 Tafel极化曲线的测定

根据Tafel极化曲线可以测定溶液的交换电流密度,从而求得反应级数。每次测试极化曲线之前监测开路电位,待开路电位稳定后进行Tafel曲线的测量。扫描电位范围为 $-0.25\text{ V} \sim +0.25\text{ V}$ (开路电位),扫描速率为 0.1660 mV/s 。用PAR 2263电化学工作站的PowerSuite软件进行Tafel直线拟合,阴极和阳极两条Tafel直线的交点即交换电流密度。

1.4 线性电势扫描

用线性电势扫描法可以判断被测体系的可逆性,同时根据伏安曲线的特性,可以在体系可逆时计算反应物的初始浓度。待开路电位稳定后进行线性电势扫描,从而获得 $4.000\text{ mol/L NaCl}-0.100\text{ mol/L CuCl}_2$ 溶液的伏安曲线。由开路电位扫描到 -0.8 V (开路电位),扫描速率分别为 $1, 2, 3, 4, 5, 7$ 和 10 mV/s 。使用Origin软件来处理伏安曲线上可逆波的数据。

2 结果与讨论

2.1 Tafel曲线测量与络合物组成的确定

图1是以 Cu^{2+} 为中心金属离子,以 Cl^- 为络合剂,不同浓度条件下的Tafel曲线。其中,图1(a)中 NaCl 溶液浓度为 4.000 mol/L , CuCl_2 溶液浓度从曲线1到曲线5依次为 $0.005, 0.010, 0.020, 0.050$ 和 0.100 mol/L ;图1(b)中 CuCl_2 溶液浓度为 0.010 mol/L , NaCl 溶液浓度从曲线1到曲线5依次为 $0.500, 1.000, 2.000, 3.000$ 和 4.000 mol/L 。通过直线外推法拟合Tafel曲线得到交换电流 i^0 (拟合结果见表1)。

表1 电解液组成及其交换电流

Table 1 Components and exchange current of electrolytes

$c_B / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		pH	i^0 / nA
NaCl	CuCl ₂		
4.000	0.005	4.82	3.27
4.000	0.010	4.66	4.17
4.000	0.020	4.37	5.77
4.000	0.050	4.07	7.34
4.000	0.100	3.70	9.53
0.500	0.010	5.15	1.76
1.000	0.010	5.05	2.45
2.000	0.010	4.88	3.15
3.000	0.010	4.75	3.64

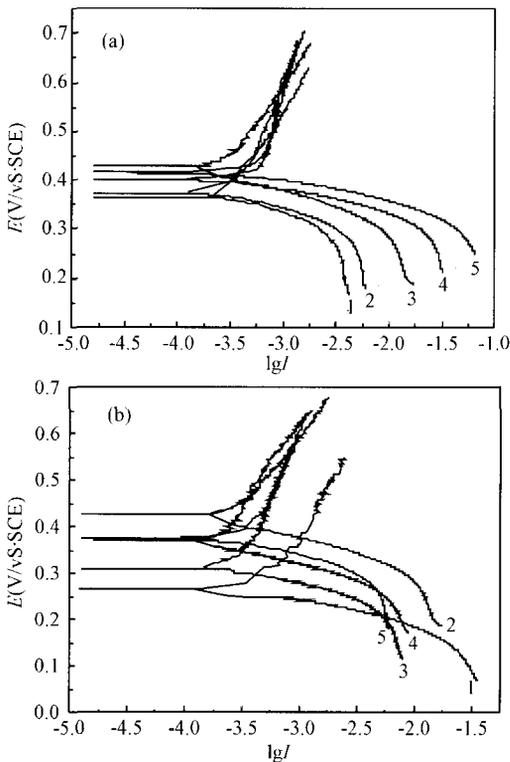
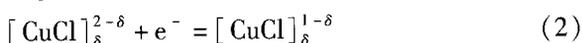


图1 改变组分浓度对 Tafel 曲线的影响

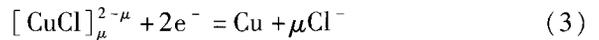
Fig.1 Influence on Tafel curve when changing concentration of components

根据电化学反应级数法原理^[1],由电解液浓度变化引起的交换电流的变化,即 $\lg i^0 \sim \lg c$ 关系可以确定络合物电化学反应级数,从而得到络离子的配位数以确定该络合物的组成。设溶液中形成的主要络离子是 $[\text{CuCl}]_\mu^{2-\mu}$,在电极上直接放电的络离子主要是 $[\text{CuCl}]_\delta^{2-\delta}$,电化学反应步骤为:



则相应于 Cu^{2+} 还原为金属 Cu 的总电极反应

式为:



根据式(3)和电化学反应级数的定义, $[\text{CuCl}]_\mu^{2-\mu}$ 和 Cu 的反应级数都是 1, Cl^- 的反应级数为 $-(\mu - \delta)$,

$$\left(\frac{\partial \lg i^0}{\partial \lg c_{\text{Cu}^{2+}}} \right)_{c_{\text{CuCl}^+}, c_{\text{Cl}^-}} = \alpha \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \lg i^0}{\partial \lg c_{\text{Cl}^-}} \right)_{c_{\text{CuCl}^+}, c_{\text{Cu}^{2+}}} = -(\mu - \delta) + \mu\alpha = \delta - (1 - \alpha)\mu \quad (5)$$

式(2)、式(4)、式(5)中: α 为阴极反应的传递系数; δ 为发生电极反应的络离子的配位数。

由表1中 CuCl_2 浓度和 Cl^- 浓度与 i^0 的关系作两条 $\lg i^0 \sim \lg c$ 直线(图2),通过线性拟合得到图2中直线 A 的线性方程为 $\lg i^0 = -7.66 + 0.35 \lg c$,线性相关系数 $r_A = 0.9956$;直线 B 的线性方程为 $\lg i^0 = -8.62 + 0.4 \lg c$,线性相关系数 $r_B = 0.9976$ 。从上述线性方程中得到直线 A、B 的斜率分别为 0.35 和 0.40,代入式(3)、式(4)计算得 $\alpha = 0.35, \delta - (1 - \alpha)\mu = 0.40$ 。根据目前对此体系中存在的主要络离子的两种观点,将 $\mu = 1$ 和 $\mu = 3$ 分别代入上式,相应得到 $\delta = 1.05$ (取整数 1)和 2.35。即溶液中存在的主要络离子是 $[\text{CuCl}]^+$ 时,在电极上发生反应的络离子也是 $[\text{CuCl}]^+$,这与 Lundström 等的结论相符;当主要络离子是 $[\text{CuCl}_3]^-$ 时,计算得到的发生电化学反应的络离子配位数却与整数相差较大,而由电化学基本原理可知,两种络离子不可能同时在电极上发生反应。所以,本实验结论为溶液中存在的主要络离子是 $[\text{CuCl}]^+$,发生电化学反应的络离子也是 $[\text{CuCl}]^+$ 。

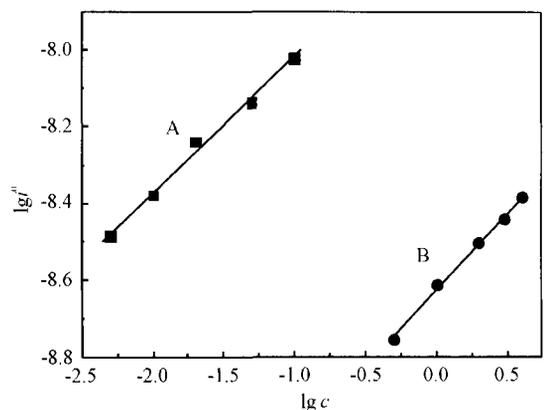


图2 改变组分浓度对体系交换电流的影响

Fig.2 Influence on exchange current when changing concentration of components

直线 A— CuCl_2 ;直线 B— Cl^- 。

2.2 线性电势扫描测量和络离子浓度的确定

用线性扫描伏安法进行扫描时,扫描速率慢时,体系表现为可逆波;而扫描速率快时,可观察到不可逆行为^[13]。为了确定使体系可逆的扫描条件,用较慢的扫描速率进行扫描。图3是对4.000 mol/L NaCl - 0.100 mol/L CuCl₂溶液体系用不同扫描速率从开路电位扫描到-0.8 V(开路电位)得到的伏安曲线。

从图3可以看出,在扫描电势范围内伏安曲线上有a、b两个还原峰(电位较正的峰a为第一个峰,电位较负的峰b为第二个峰),说明Cu(II)从[CuCl]⁺还原为金属Cu的过程中经历了两步电子过程。峰a的峰电位随着扫描速率的增加不发生变化,初步判定此波可逆;峰b的峰电位则随扫描速率的增加沿着扫描方向移动,则此过程不可逆。

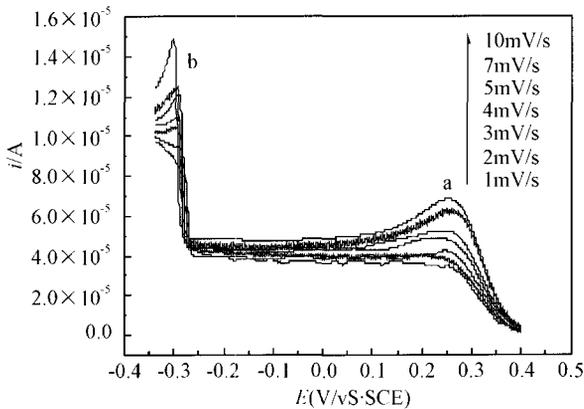


图3 不同扫描速率的伏安曲线

Fig. 3 *i*-*E* curves at different sweeping rate

为了进一步判断第一个波是否可逆,需根据可逆波方程作图计算。普适的可逆波方程为:

$$E = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{nF} \lg \frac{i_d - i}{i} \quad (6)$$

式中:*E*为相对饱和甘汞电极的电位,V;*E*_{1/2}为半波电位,V;*R*为气体常数,J/(mol·K);*T*为开尔文温度,K;*n*为电极反应电子数;*F*为法拉第常数,C/mol;*i*_d为极限电流,A;*i*为电流,A。

对图3中扫描速率为1、2、3、4、5 mV/s的伏安曲线的第一个波作 $E \sim \lg \frac{i_d - i}{i}$ 图,根据其线性相关系数可判断此反应的可逆性,根据其斜率 $\frac{2.3RT}{nF}$ 可求出发生电极反应的电子数 *n*。以 *R* = 8.314 J/(mol·K), *F* = 96485 C/mol, *T* = 298.15 K 代入式(5)进行计算,线性拟合结果和计算结果列于表2。

从表2中相关系数 *r* 值可知, $E \sim \lg \frac{i_d - i}{i}$ 直线的

线性相关性良好。计算所得 *n* 值均接近1,说明实验条件下第一步电极过程为可逆过程,且为单电子反应。

表2 $E \sim \lg \frac{i_d - i}{i}$ 图线性拟合及计算结果

Table 2 Linear fitting and calculation results of $E \sim \lg \frac{i_d - i}{i}$ lines

扫描速率 <i>v</i> /(mV·s ⁻¹)	斜率	截距 <i>E</i> _{1/2} /V	线性相关系数 <i>r</i>	<i>n</i>
1	0.062	0.31	0.9994	0.952
2	0.056	0.33	0.9994	1.06
3	0.060	0.32	0.9961	0.984
4	0.055	0.33	0.9995	1.07
5	0.055	0.33	0.9998	1.07

当用很慢的扫描速率时,双电层充电电流的影响几乎可忽略,采用微电极时表现得尤为明显,体系的可逆性好,易于进行浓度计算。对可逆体系,线性电势扫描伏安曲线的峰电流 *i*_p 在25℃时满足如下公式^[13]:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \sqrt[3]{n^2} A \sqrt{D_0 C_0^*} \sqrt{v} \quad (7)$$

式中:*i*_p为峰电流,A;*n*为电极反应电子数;*A*为工作电极面积,cm²;*D*₀为扩散系数,cm²/s;*C*₀^{*}为氧化态物质O的本身浓度,mol/cm³;*v*为扫描速率,V/s。

当体系中电解质组成不变时,式(6)中 *i*_p ∝ √*v*,可作 *i*_p ~ √*v* 图,根据直线斜率求 *C*₀^{*} 值。前面已经确定图3中第一步电子转移过程为可逆过程,利用各扫描速率下第一个峰的峰电流 *i*_p 与相应 √*v* 的关系得到图4。

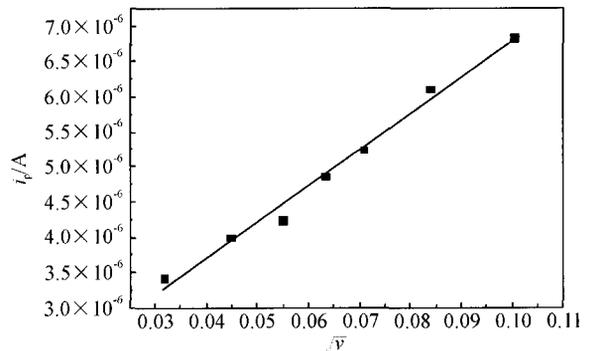


图4 各个扫描速率的 *i*_p ~ √*v* 直线

Fig. 4 *i*_p ~ √*v* line at every sweep rate

本实验条件下,*D*₀ 根据文献[14-18]中类似溶液的扩散系数值取为 10⁻⁵ cm²/s,然后将 *n* = 1, *A* = π ×

$(0.015)^2 \text{ cm}^2$ 代入计算。对图4线性拟合所得直线的线性方程为 $i_p = 1.65 \times 10^{-6} + 5.16 \times 10^{-5} \sqrt{v}$, 线性相关系数 $r = 0.9925$, 则直线斜率为 5.16×10^{-5} , 即 $2.69 \times 10^5 n^{3/2} A \sqrt{D_0 C_0^*} = 5.16 \times 10^{-5}$, 得到 $C_0^* = 0.086 \text{ mol/L}$, 此即溶液中发生放电反应的 $[\text{CuCl}]^+$ 的浓度。

3 结语

利用 Tafel 极化曲线和线性扫描伏安法研究了常温弱酸性 $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ 溶液中的 Cu^{2+} 络合电化学性质, 可以得到如下结论。

(1) 根据不同组分浓度下的 Tafel 极化曲线测量拟合交换电流, 运用电化学反应级数法, 确定 $\text{CuCl}_2 - \text{NaCl}$ 溶液体系中 $[\text{CuCl}]^+$ 和 Cu 的电化学反应级数都是 1, 在铂电极上放电的铜络离子是 $[\text{CuCl}]^+$ 。

(2) 线性扫描伏安法测量实验表明铜络离子在铂电极上的还原反应分两步进行, 进一步的可逆波方程结果表明第一步还原过程为可逆过程, 并且为单电子电极过程。根据体系可逆时峰电流与扫描速率的关系得到, $4.000 \text{ mol/L NaCl} - 0.100 \text{ mol/L CuCl}_2$ 溶液体系中发生放电反应的 $[\text{CuCl}]^+$ 的浓度为 0.086 mol/L 。

(3) 研究结果为消除目前学术界存在广泛分歧的 Cu^{2+} 在高浓度氯离子溶液中的放电机理提供了重要的实验依据, 同时对未来湿法冶金、地质和地球化学等领域中溶解态金属络合物的电化学分析具有一定的借鉴作用。

4 参考文献

- [1] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 202-208.
- [2] Liu W H, McPhail D C. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic-hydrothermal solutions [J]. *Chemical Geology*, 2005, 221(1-2): 21-39.
- [3] Lundström M, Aromaa J, Forsén O, Hyvärinen O, Barker M H. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(1-2): 89-95.
- [4] Lu Z Y, Jeffrey M I, Lawson F. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56(2): 189-202.
- [5] Lu Z Y, Jeffrey M I, Lawson F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 56(2): 145-155.
- [6] Carneiro M F C, Leão V A. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 87(3-4): 73-82.
- [7] Wilson J P, Fisher W W. Cupric chloride leaching of chalcopyrite [J]. *Journal of Metals*, 1981, 33: 52-57.
- [8] Lundström M, Aromaa J, Forsén O, Hyvärinen O, Barker M H. Cathodic reactions of Cu^{2+} in cupric chloride solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 85(1): 9-16.
- [9] Bonsdorff R, Järvenpää N, Aromaa J, Forsén O, Hyvärinen O, Barker M H. Electrochemical sensors for the HydroCopper™ process solution [J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 77(1-2): 155-161.
- [10] Collings M D, Sherman D M, Ragnarsdóttir K V. Complexation of Cu^{2+} in oxidized NaCl brines from 25°C to 175°C: Results from in situ EXAFS spectroscopy [J]. *Chemical Geology*, 2000, 167(1-2): 65-73.
- [11] Vazquez - Arenas J, Lazaro I, Cruz R. Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(20): 6106-6117.
- [12] Gerischer H. Kinetik der Entladung einfacher, Komplexer Zink-Ionen [J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1953, 202: 302-317.
- [13] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* [M]. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons Inc, 2001: 231-239.
- [14] 张剑荣, 杨曦, 张祖训. 超微电极研究——电迁移对准稳态线性扫描伏安法的影响 [J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(10): 1454-1458.
- [15] 金葆康, 周佳海, 张祖训. 超微盘电极线性扫描伏安法准稳态准可逆波理论 [J]. 化学学报, 1995, 53(4): 357-361.
- [16] 张祖训, 王晓平, 吴志斌. 线性扫描伏安法研究(I)——微盘电极上准稳态可逆波方程式及其验证 [J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(10): 1312-1315.
- [17] 吴志斌, 张祖训. 线性扫描伏安法研究 II. 超微盘电极上催化电流理论 [J]. 化学学报, 1992, 50(3): 274-280.
- [18] 吴志斌, 张祖训. 线性扫描伏安法研究(III)——超微盘电极上同时受扩散和电极反应速率控制的准稳态电流理论 [J]. 高等学校化学学报, 1992, 13(4): 454-458.