

ZnCl₂-NH₄Cl 溶液中锌配合离子的阴极还原

马春, 余仲兴

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

摘要: 采用多种电化学方法探讨了 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中精炼锌的阴极过程. 结果表明: Zn(II)离子在 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中阴极还原生成金属锌的电极过程, 具有两电荷放电一步完成和电荷转移控制的不可逆电极过程动力学规律. Zn(II)离子在此溶液配制液中主要以[Zn(NH₃)₄]²⁺配合离子存在, 而直接在阴极放电的配合离子物种是[Zn(NH₃)₂]²⁺.

关键词: 电极过程; 锌; ZnCl₂-NH₄Cl 溶液

中图分类号: TF813.04; O646.541 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)01-0068-05

1 前言

目前国际上普遍采用硫酸锌溶液电积锌^[1-3], 因此对其研究较为广泛和透彻, 主要涉及溶液的物理化学性质和电极过程动力学参数的测定、电解液成份、添加剂和电解参数的选择等, 但对 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液中电解精炼锌的研究甚少^[4,5]. 我们曾作了较为系统的探索性实验, 发现此工艺不仅能制得合格的阴极锌产品, 还具有电解能耗低、设备简单、投资省、处理成本低廉、无污染等优点, 因而它所产生的经济效益非常可观, 具有很好的应用前景. 本文采用电化学方法, 研究了 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中电解精炼锌的阴极过程机理.

2 实验

实验采用 ZF-4 信号发生器、ZF-3 恒电位仪和 ZF-10 数据采集器配套组成的线性电位扫描法测定极化曲线的电化学测量系统. 辅助电极为大面积的纯锌板, 参比电极为饱和甘汞电极, 研究电极为纯金属锌加工成的直径为 1 cm 的锌棒, 工作面为其圆端面(0.785 cm²), 其余部分用环氧树脂漆涂覆. 研究电极与参比电极之间采用带有鲁金毛细管的盐桥实行电接触和消除测量过程中的欧姆电压降. 研究电极在使用前均采用金相砂纸逐级打磨.

所用的实验溶液, 均采用分析纯试剂加蒸馏水在常温下配制而成. 实验过程中, 整个电解池系统的温度采用 CS501 型超级恒温器准确控制在(35±0.1)°C.

3 结果与讨论

3.1 稳态极化曲线

3.1.1 阴极析锌反应的动力学规律

图 1 为 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中锌的阴极极化曲线. 当阴极极化电位偏离平衡电极电位时, 阴极电流缓慢增长, 当电位超过-1.15 V(SCE)时, 电流迅速增大并出现极限电流, 平衡电极电位与开始达到极限电流的阴极极化电位相差约 250 mV. 在 70~90 mV 的极化电位范围内, 对多次重复的阴极极化曲线数据进行计算机线性回归处理, 得:

$$\eta_k = 0.206 + 0.075 \lg i_k \quad (1)$$

根据公式

$$\eta_k = -\frac{2.303RT}{\alpha nF} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha nF} \lg i_k,$$

求得阴极反应传递系数 α 为 0.41，交换电流密度 $i_0=1.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 。

稳态极化曲线结果表明，ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中锌的阴极过程表现为电化学反应步骤控制的不可逆电极过程动力学规律^[6]。

3.1.2 温度对析锌反应的影响

改变 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液的温度(25, 30, 35, 40, 45, 50, 55°C)测得的极化曲线表明，温度升高时平衡电位稍有正移，阴极过电位略有减小。在电解精炼常用的 250 A/m² 电流密度相对应的阴极过电位 70 mV 下，阴极电流密度的对数值 $\lg i_k$ 与温度的倒数 T^{-1} 具有如下直线关系：

$$\lg i_k = 6.3 - 2569.8T^{-1}. \quad (2)$$

由该直线斜率求得析锌反应活化能为 49.2 kJ/mol，进一步证实该溶液配制液中阴极析锌反应过程受电化学反应步骤控制。

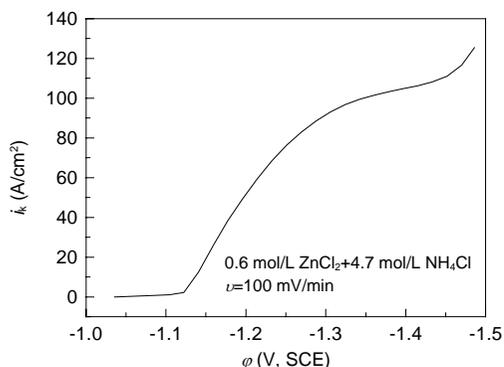


图 1 电积锌的阴极极化曲线

Fig.1 Cathodic resultant polarization curve of zinc electrowinning

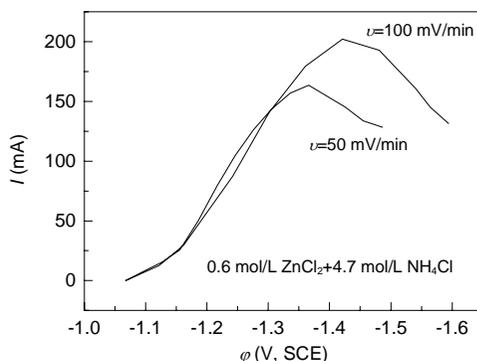


图 2 线性电位扫描伏安曲线

Fig.2 Linear potential sweep voltammograms

3.2 快速线性电位扫描伏安曲线

图 2 为 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中 Zn(II)离子阴极还原的线性电位扫描伏安曲线。在氢气析出之前，伏安曲线上只有一个阴极还原反应峰。当扫描速度增加时，反应峰电流与峰电位亦随之增大，且在 $I-\phi$ 波形的根部 I 与扫描速度 ν 无关，这些实验结果说明锌氨配合物在 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中的放电反应是不可逆反应^[7]。同时，以峰电流与扫描速度平方根的比值 $I_p \nu^{-1/2}$ 对扫描速度 ν 作图，具有图 3 中 $I_p \nu^{-1/2}$ 随 ν 的增大而减小的曲线关系，这一实验现象表明电极反应经历前置转化反应的动力学特征^[6]，因此认为 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中 Zn(II)离子阴极还原经历一快速前置转化反应更为合理。

3.3 循环伏安曲线

图 4 为 ZnCl₂-NH₄Cl 溶液配制液中 Zn(II)离子阴极还原的循环伏安曲线。比较 3 种不同扫描速度下的循环伏安曲线，发现曲线基本上重叠，证明此溶液配制液中阴极析锌反应过程主要由电化步骤控制，且曲线上出现正向滞环，表明有结晶成核发生。

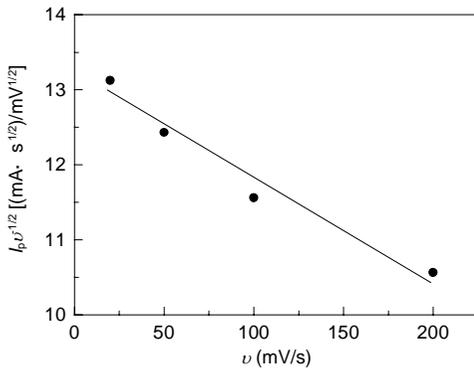


图3 $I_p v^{-1/2}$ 与 v 的关系曲线
Fig.3 Relation curve between $I_p v^{-1/2}$ and v

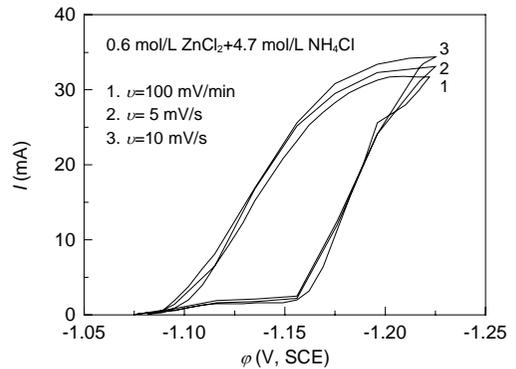


图4 锌电极循环伏安曲线
Fig.4 Cyclic voltammograms of zinc electrode

3.4 恒电流阶跃的电位时间曲线

图5为0.25 mol/L $ZnCl_2 + 2.5 mol/L NH_4Cl$ 溶液配制液中 $Zn(II)$ 离子阴极还原的恒电流阶跃电位-时间曲线. 在氢气析出之前, 电位-时间曲线上只有一个电位波, 说明两电荷传递一步完成, 且电位波的过渡时间 τ 随恒电流 I 值的增大而减小. 多次重复测得电位-时间曲线提供的数据经计算机线性回归处理, 遵循如下不可逆电极过程动力学特征方程:

$$\varphi_t = -1.048 + 0.033 \ln \left[1 - \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right]. \quad (3)$$

由式(3)求得电极反应的 $\alpha = 0.40$. 以过渡时间平方根与恒电流的乘积 $I\tau^{1/2}$ 对恒电流值 I 作图, 可得到图6中 $I\tau^{1/2}$ 与 I 无关的水平关系, 说明 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 溶液配制液中 $Zn(II)$ 离子阴极还原经历前置转化反应^[8], 得到与线性电位扫描伏安曲线一致的结论.

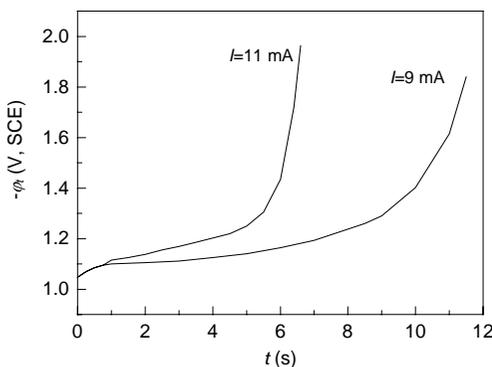


图5 电位-时间曲线
Fig.5 Potential-time curves

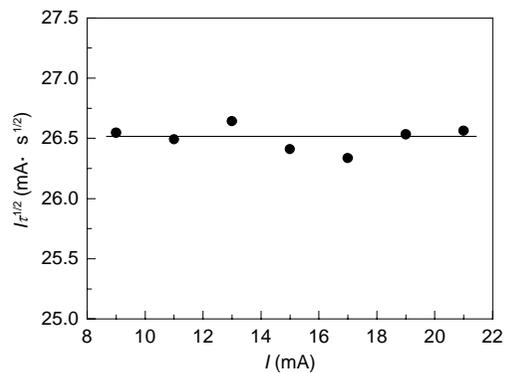
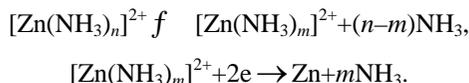


图6 $I\tau^{1/2}-I$ 关系曲线
Fig.6 Relation between $I\tau^{1/2}$ and I

3.5 电极反应机理分析

如前所述, $Zn(II)$ 离子在 $ZnCl_2-NH_4Cl$ 溶液配制液中阴极还原具有两电荷传递一步完成和经历一快速前置转化反应的动力学特征. 因此可以假定 $Zn(NH_3)_n^{2+}$ 是溶液配制液中锌氨配合离子的主

要形式, $Zn(NH_3)_m^{2+}$ 是直接于阴极上放电的配合离子物种, 按照金属配合离子放电还原的普遍规律, 电极反应的机理模型可以设想为:



对于这一机理模型, 只要确定了 m 和 n 值就可以阐明电极反应机理, 而其值可由 Zn 平衡电位测定值藉下列方程求得^[9], Zn 平衡电位可理解为金属在配合物溶液中的电极电位, 具体求解公式如下:

$$\varphi_r = \varphi_{M^{n+}/M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \beta_i + \frac{RT}{nF} \ln C_{M^{n+}} / C_L^i = \text{const} - \frac{iRT \ln C_L}{nF},$$

其中 M^{n+} 为主金属离子, L 为配位体, β_i 为配合离子的累积稳定常数.

$$\frac{2F}{RT} \left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \ln a_{NH_3}} \right)_{a_{[Zn(NH_3)_n]^{2+}}} = -n, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln a_{NH_3}} \right)_{a_{[Zn(NH_3)_n]^{2+}}} = m - n(1 - \alpha), \quad (5)$$

即在 $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ 活度恒定的情况下, 分别测定相应于不同游离氨离子活度下的平衡电位和交换电流密度, 由式(4)和(5)可见, 在 φ_r 与 $\ln a_{NH_3}$ 以及 $\ln i_0$ 与 $\ln a_{NH_3}$ 之间将存在直线关系, 并且根据这些直线的斜率可以算出 m 和 n 的值.

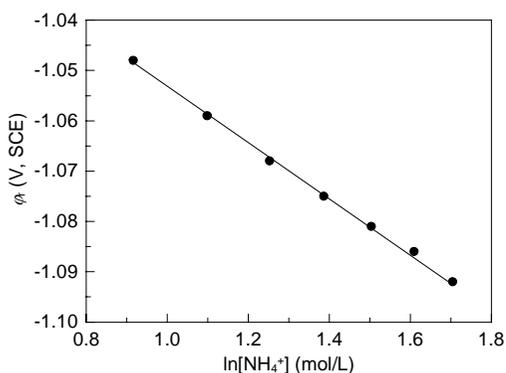


图 7 φ_r 与 $\ln[NH_4^+]$ 的关系
Fig.7 Relation between φ_r and $\ln[NH_4^+]$

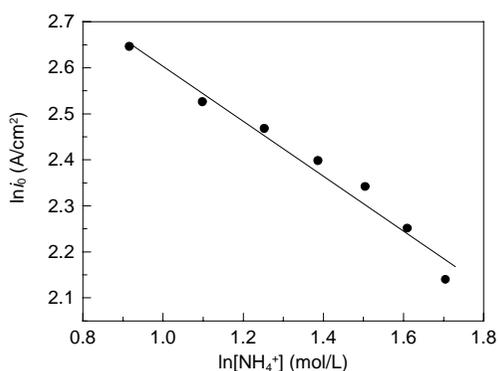
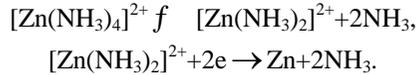


图 8 $\ln i_0$ 与 $\ln[NH_4^+]$ 的关系
Fig.8 Relation between $\ln i_0$ and $\ln[NH_4^+]$

图 7 和 8 分别为 0.25 mol/L ZnCl₂+2 mol/L NaCl +x mol/L NH₄Cl(x=2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5) 溶液配制液中 φ_r 与 $\ln a_{NH_3}$ 以及 $\ln i_0$ 与 $\ln a_{NH_3}$ 的线性关系图. 用最小二乘法线性拟合给出:

$$\left(\frac{\partial \varphi_r}{\partial \ln a_{NH_3}} \right)_{a_{[Zn(NH_3)_n]^{2+}}} = -0.0549, \text{ 相关系数 } r = 0.999; \left(\frac{\partial \ln i_0}{\partial \ln a_{NH_3}} \right)_{a_{[Zn(NH_3)_n]^{2+}}} = -0.5946, \text{ 相关系数 } r = 0.986.$$

这样, 按式(4)得 $n=4.14 \approx 4$, 即锌氨配合离子主要以四配位形式存在; 由式(5)得 $m=1.85 \approx 2$, 即直接在阴极上放电的是二配位离子. 因此, 电极反应的机理模型为



4 结论

采用稳态极化曲线法,快速线性电位扫描法和恒电流阶跃法研究 $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液配制液电解除炼锌的阴极过程,可得到如下结论:

(1) $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液配制液中 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子阴极还原成金属锌的电极过程,具有两电荷传递一步完成和电荷转移控制的不可逆电极过程动力学规律;

(2) $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ 溶液配制液中 $\text{Zn}(\text{II})$ 主要以 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配合离子存在,而在阴极还原的是 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 配合离子.

符号表:

a	活度	F	法拉第常数 (C/mol)
I	电极反应速度 (mA)	I_p	峰电流 (mA)
i_k	阴极电流密度 (A/cm^2)	i_0	交换电流密度 (A/cm^2)
m	直接在阴极上放电的离子的配位数	n	主要存在配合物的配位数
R	摩尔气体常数 [$8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$]	r	相关系数
T	热力学温度 (K)	t	时间 (s)
v	扫描速度 (mV/s)	α	表观反应传递系数
η_k	阴极过电位 (V)	φ	测得的电极电位值 (V)
φ_0	标准电极电位 (V)	φ_e	平衡电极电位 (V)
φ_t	时间 t 时的电极电位 (V)	τ	过渡时间 (s)

参考文献:

- [1] Saba A E, Elsherief A E. Continuous Electrowinning of Zinc [J]. Hydrometallurgy, 2000, 54: 91-106.
- [2] Biegler T, Frazer E J. The Coulombic Efficiency of Zinc Electrowinning in High-purity Synthetic Electrolytes [J]. J. Appl. Electrochem., 1986, 16: 654-662.
- [3] Mackinnon D J, Brannen J M, Fenn P L. Characterization of Impurity Effects in Zinc Electrowinning from Industrial Acid Sulphate Electrolyte [J]. J. Appl. Electrochem., 1987, 17: 1129-1136.
- [4] 邓良勋, 吴保庆. 粗锌的络合物电解法精炼提纯 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2000, 3: 22-23.
- [5] 邓良勋, 吴保庆. 络合物电镀锌 [J]. 有色金属(冶炼部分), 1996, 3: 16-18.
- [6] 舒余德, 陈白珍. 冶金电化学研究方法 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990. 87-89, 287-288.
- [7] 刘永辉. 电化学测试技术 [M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987. 128-139.
- [8] 田昭武. 电化学研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 151-175.
- [9] 马春, 余仲兴. 锌氨络离子阴极还原机理的研究 [J]. 上海有色金属, 2002, 23(3): 103-106.

Cathodic Reduction of Zn Complex Ion in the $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ Electrolyte

MA Chun, YU Zhong-xing

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The cathodic reduction process of $\text{Zn}(\text{II})$ ion in the $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ electrolytic solution was investigated electrochemically. Experimental results show that the cathodic reduction of zinc ions is featured of two electrons discharging in a step. It is an irreversible electrode process in which the charge transfer is the rate-determining step. In the $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ system, the dominant form of zinc ammonium complex ion is $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, and the main species of the complex ion directly discharging at cathode is essentially $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

Key words: electrode process; Zn; $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$ electrolyte