

CuCl₂-NaCl 溶液中铜氯络合物浓度的 线性扫描伏安法分析

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地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 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:在常压和室温下,对添加与不添加 NaCl 的 CuCl₂ 溶液进行了线性扫描伏安法研究,得到了在 0 ~ -0.8 V(相对开路电势)电势区间的伏安曲线。对比两种溶液在扫描速率为 5 mV/s 时的曲线,发现添加 NaCl 后 Cu²⁺ 与 Cl⁻ 形成了参与电化学反应的络合物 [CuCl₃]⁻,且伏安曲线发生了以下变化:第 1 个峰的峰电位变正,第 2 个峰的峰电流大大降低,两个峰的峰电位差变大。以不同的扫描速率进行电势扫描,体系所表现的可逆性也不一样。扫描速率大于 10 mV/s 时体系不可逆,扫描速率在 1 ~ 10 mV/s 的范围时第一步电极反应的可逆性良好。当体系处于可逆区时,根据峰电流值和扫描速率之间的关系,计算得到了在电极上发生反应的络合物 [CuCl₃]⁻ 初始浓度为 2.97 × 10⁻³ mol/L。本工作的研究思路和技术路线可望对未来湿法冶金、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重要的借鉴作用。

关键词: CuCl₂-NaCl 溶液;线性扫描伏安法;铜氯络合物;浓度

中图分类号: O657.14; TF113

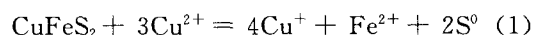
文献标识码: A

无论在工业生产、自然界还是科学实验中,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([CuCl₂]⁻、[CuCl₃]²⁻、[CuCl]⁺、[CuCl₂]⁰、[CuCl₃]⁻和[CuCl₄]²⁻等)^[1-2]。由于水流体中铜氯络合物的赋存状态及浓度与诸多工业过程和自然界铜矿的形成过程密切相关,因此引起了国内外学者的广泛关注。

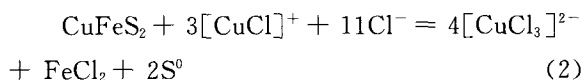
在地球内部的热卤水中,铜经常以溶解态的 [CuCl]⁰、[CuCl₂]⁻ 和 [CuCl₃]²⁻ 等形式存在,且赋存状态随氯化钠浓度、温度、pH 值等的变化而不同^[3-5]。Collings^[6] 和 Sherman^[7] 等分别通过光谱测试及分子动力学模拟手段得出了不同条件下铜氯络合物的主要赋存形式,但未能获得络合

物的浓度结果。

在近年屡见报道的比较环保的湿法炼铜工艺—Outokumpu HydroCopperTM^[8-10] 中,人们通常以 Cu²⁺ 作为氧化剂、高浓度 NaCl 为介质来冶炼铜的硫化物精矿,得到金属铜的半成品、Fe 的氧化物残余物以及单质硫^[11]。其中,有人认为黄铜矿的溶解按照下面的反应式进行^[12]:



也有人认为,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^[13]:



随着对此工艺中黄铜矿溶解机理^[14]及其影响因素的各种研究不断取得进展,人们还发现:

收稿日期: 2010-07-29

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

作者简介: 张艳清(1981-),女,博士生,主要从事电分析化学研究;E-mail: zhangyanqing@mails.gyig.ac.cn

通讯联系人: 李和平,研究员,从事实验地球化学的研究;E-mail: liheping@vip.skleg.cn

Cu(II)/Cu(I)氧化还原电位可作为衡量提炼效率的一个重要指标,并随着温度、氧分压和氯离子浓度改变^[15-18];氯化钠有利于黄铜矿的溶解,可以提高铜的提取率^[19-20];90 °C时,质量浓度为1~40 g/L的Cu²⁺在280 g/L的NaCl溶液中其电化学生活性物种是[CuCl]⁺^[21],而在室温下,0.2 mol/L CuCl₂和4 mol/L NH₄Cl的溶液中,pH 4.13以下发生还原反应的是[CuCl₃]⁻^[22]。但上述研究也未能获得各络合物的浓度结果。

本文基于可逆状态下所获得的线性扫描伏安法测量结果,并结合适当的理论计算公式,获得了0.1 mol/L CuCl₂+2.0 mol/L NaCl溶液中络合物[CuCl₃]⁻的浓度。由于线性扫描伏安法具有电极传质速率快、时间常数小以及微工作电极表面溶液的欧姆降低等显著优点,且本实验满足极小的工作电极面积与溶液体积比的条件(即电极面积足够小,电解质溶液体积足够大)^[23],因此获得了精确的结果。可以预计,本工作对未来湿法冶金、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将具有重要的借鉴作用。

1 实验部分

采用三电极体系。工作电极为封装于环氧树脂中直径为0.3 mm的铂丝,取其横截面为工作面,为确保实验结果具有很好的重复性,每次测试前依次在3#和6#金相砂纸上打磨光亮,然后用丙酮、无水乙醇除污,最后用蒸馏水清洗。为减少工作电极与参比电极间溶液欧姆降对电位测量和控制的影响,本工作使用了Luggin毛细管。辅助电极为大面积铂片,参比电极则为饱和甘汞电极(SCE),所有电位值均相对SCE读出。使用蒸馏水、分析纯NaCl、CuCl₂·2H₂O、丙酮和无水乙醇配制电解液。每次实验先用PAR2263电化学工作站(美国AMETEK公司)监测开路电位30 min以上,待开路电位稳定后再用线性电势扫描法对待测溶液施加0~-0.8 V(vs. OCP)(versus open circuit potential)的电势进行扫描。本工作用PowerSuite软件采集数据,用Origin 8.0软件处理图形及数据。

2 结果与讨论

2.1 铂电极的电化学响应

为验证铂适合做此体系的工作电极材料,以

5 mV/s的扫描速率对2.0 mol/L NaCl溶液进行扫描,扫描结果见图1。

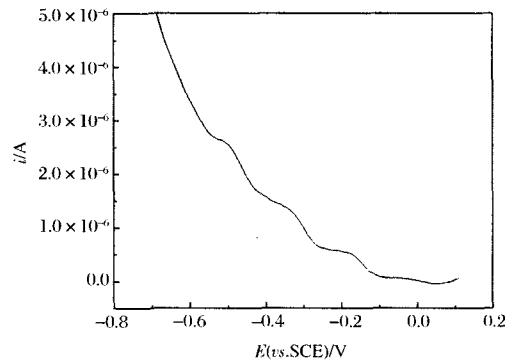


图1 2.0 mol/L NaCl溶液的线性扫描伏安图
Fig. 1 Linear potential sweep voltammogram of 2.0 mol/L NaCl solution

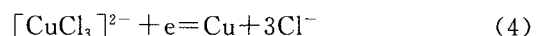
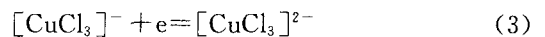
扫描范围(Sweep potential rang): 0~-0.8 V (vs. OCP);
扫描速率(Sweep rate): 5 mV/s; 25 °C。

从图1中可以看出,铂电极表面的电化学响应是特性吸附过程,曲线上电流较高部分是氢气的析出。对比图2可以发现,NaCl溶液中测得的电流比CuCl₂溶液中低,说明铂电极在纯NaCl溶液中没有显著的电化学反应,铂电极适合作此体系的工作电极。

2.2 形成络合物后对伏安曲线的影响

以5 mV/s的速率对0.1 mol/L CuCl₂和0.1 mol/L CuCl₂+2.0 mol/L NaCl (pH 4.06)两种溶液分别进行扫描,所得伏安曲线见图2。图2中a、b分别代表0.1 mol/L CuCl₂溶液的第一个峰和第二个峰,a'、b'分别代表0.1 mol/L CuCl₂+2.0 mol/L NaCl溶液的第一个峰和第二个峰。从图中可以看出a'、b'两峰之间的电势差大于a、b两峰之间的电势差,且a'的电位较a的电位更正,b'的电位比b的电位负。电位发生变化,说明CuCl₂溶液中添加NaCl后形成了铜氯络合物。从伏安曲线上看,参加电化学反应的Cu(II)-Cl络合物在此电势扫描范围内只有一种,根据Vazquez-Arenas^[22]的Eh-pH图可知,该络合物应为[CuCl₃]⁻。

Cu(II)还原为Cu的电极反应可以写成:



从热力学角度来看,[CuCl₃]²⁻可能比[CuCl₃]⁻更稳定,也就是说低价态的络合物更稳

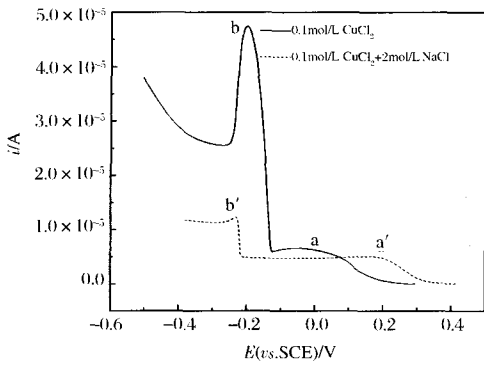


图2 CuCl_2 溶液与 $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液的线性电势扫描伏安图

Fig. 2 Linear potential sweep voltammogram of CuCl_2 and $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ solutions

扫描范围(Sweep potential rang): $0 \sim -0.8 \text{ V (vs. OCP)}$;
扫描速率(Sweep rate): 5 mV/s ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

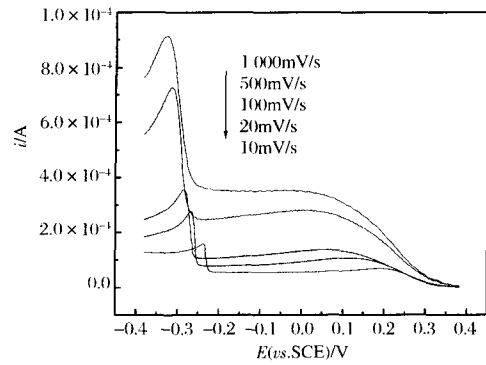


图3 不同扫描速率下 $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液的线性电势扫描伏安图

Fig. 3 Linear potential sweep voltammogram of $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ solution at different sweep rates

扫描范围(Sweep potential rang): $0 \sim -0.8 \text{ V (vs. OCP)}$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

定,所以(3)式的反应电位增加;对(4)式的反应, $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ 可能比亚铜的水合离子更稳定,从而使反应电位降低。另外,从图2中还可以看出, b 和 b' 的峰电流显著大于 a 和 a'。这是因为扫描速率较慢时,刚开始还原铜沉积在铂电极表面,金属铜与铜离子形成新的电极,致使测得的交换电流比在铂电极表面上测得的交换电流大得多。

2.3 扫描速率对伏安曲线的影响

对 $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液分别以 10 mV/s 、 50 mV/s 、 100 mV/s 、 500 mV/s 、 1000 mV/s 的速率扫描,伏安曲线见图3。从图中可以看出,随着扫描速率的增加,峰电位向负电位方向移动,说明在上述扫描速率区间电极反应过程是不可逆。

根据线性扫描伏安法原理,扫描速率越慢,可逆性将越好。为确定体系可逆时的扫描速率范围,用 10 mV/s 以下的扫描速率对溶液进行扫描,所得伏安曲线见图4。从图4中可以看出,第一个峰的峰电位值基本不随扫描速率的变化而变化,可以初步确定以 $1 \sim 10 \text{ mV/s}$ 的扫描速度扫描时体系的第一步反应是可逆的,这可用可逆波方程验证。

普适的可逆波方程^[23]为

$$E = E_{1/2} + \frac{2.3RT}{nF} \lg\left(\frac{i_d - i}{i}\right) \quad (5)$$

式(5)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, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为开尔文温度, K; n 为电极反应电子数; F 为法

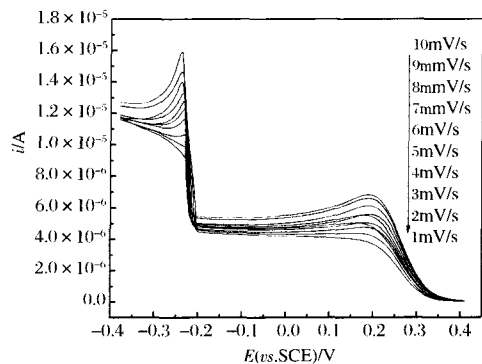


图4 可逆区不同扫描速率下 $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液的线性电势扫描伏安图

Fig. 4 Linear potential sweep voltammogram of $0.1 \text{ mol/L CuCl}_2 + 2.0 \text{ mol/L NaCl}$ solution at different sweep rate in reversible region

扫描范围(Sweep potential rang): $0 \sim -0.8 \text{ V (vs. OCP)}$; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

拉第常数, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$; i_d 为极限电流, A; i 为电流, A。

根据可逆波方程对图4中各条曲线第一个波作 $E \sim \lg[(i_d - i)/i]$ 图,由所得直线的斜率 $2.3RT/nF$ 可求出发生电极反应的电子数 n ,由其线性相关系数可判断此反应的可逆性,直线的截距为半波电位 $E_{1/2}$ 。计算时取上式中 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 298.15 \text{ K}$,所有直线的拟合结果见表1。

从表1中可以看出,各直线的线性相关系数 R^2 均接近1,进一步证明第一步电极反应在扫描速率为 $1 \sim 10 \text{ mV/s}$ 时是可逆的。电极反应的

电子数也都在 1 左右, 平均值为 1.002 5, 则第一步电极反应为单电子反应。

表 1 $E \sim \lg[(i_d - i)/i]$ 曲线的拟合和计算结果

Table 1 Fitting results of $E \sim \lg[(i_d - i)/i]$ curves

| 扫描速率(mV/s) Scan rate | $i_d (\times 10^{-6} \text{ A})$ | $2.3RT/nF$ | $E_{1/2} (\text{V})$ | R^2 | n |
|-------------------------|----------------------------------|------------|----------------------|---------|---------|
| 1 | 4.180 | 0.062 07 | 0.260 6 | 0.999 6 | 1.051 |
| 2 | 4.312 | 0.058 44 | 0.267 4 | 0.999 6 | 0.989 7 |
| 3 | 4.441 | 0.057 44 | 0.272 9 | 0.998 7 | 0.972 7 |
| 4 | 4.603 | 0.058 86 | 0.273 6 | 0.999 2 | 0.996 8 |
| 5 | 4.679 | 0.060 00 | 0.270 4 | 0.996 3 | 1.016 |
| 6 | 4.724 | 0.058 32 | 0.279 3 | 0.998 5 | 0.987 6 |
| 7 | 4.832 | 0.059 85 | 0.276 0 | 0.998 6 | 1.013 |
| 8 | 4.920 | 0.059 15 | 0.2814 | 0.999 1 | 1.002 |
| 9 | 5.258 | 0.059 03 | 0.278 7 | 0.999 7 | 0.999 7 |
| 10 | 5.373 | 0.058 81 | 0.281 8 | 0.999 6 | 0.995 9 |

2.4 反应物初始浓度的计算

对可逆体系, 线性电势扫描的伏安曲线的峰电流 i_p 在 25 °C 满足如下公式^[23]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2} \quad (6)$$

式(6)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, cm^2 ; D_0 为扩散系数, cm^2/s ; C_0^* 为反应物 O 的初始浓度, mol/cm^3 ; v 为扫描速率, V/s 。

从式(6)可知, $i_p \propto v^{1/2}$, 则可根据 $i_p \sim v^{1/2}$ 直线的斜率求 C_0^* 。2.2 中已判定图 4 中第一个峰为可逆的, 用其峰电流值 i_p 对 $v^{1/2}$ 作图, 得图 5。

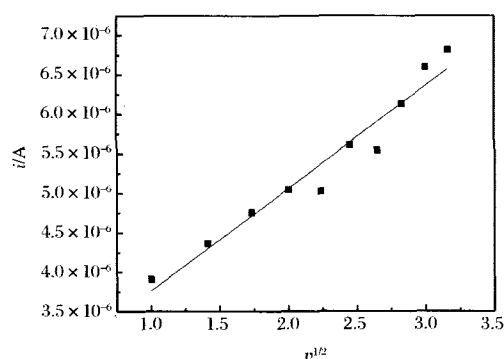


图 5 扫描速率为 1 ~ 10 mV/s 时的 $i_p \sim v^{1/2}$ 图

Fig. 5 $i_p \sim v^{1/2}$ plot in sweep rate range of 1~10 mV/s

对图 5 中的各点进行线性拟合, 得到直线的斜率为 $(2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* = 1.30 \times 10^{-6}$ 。其中 $n=1$, $A = \pi \times 0.015^2 \text{ cm}^2$, 取 $D_0 = 7.27 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[24], 计算得到 $C_0^* = 2.97 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3 = 2.97 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$, 即在电极上发生反应

的络合物初始浓度。

3 结论

(1) 纯 NaCl 溶液中, 扫描电势在 0 ~ -0.8 V (vs. OCP) 时, 铂电极上除了特性吸附和氢还原外没有显著的电化学反应, 铂电极适合作此体系的工作电极。

(2) 在 CuCl_2 溶液中加入 NaCl 后, 由于形成了铜氯络合物, 伏安曲线发生如下变化: 第一个峰的峰电位变正, 第二个峰的峰电流大大降低, 两个峰的峰电位差变大。

(3) 扫描速率不同, 体系所表现的可逆性也不一样。以大于 10 mV/s 的速率扫描时, 体系不可逆; 当在 1 ~ 10 mV/s 的扫描速率范围扫描时, 第一步电极反应的可逆性良好。

(4) 当体系处于可逆区时, 根据峰电流值和扫描速率之间的关系, 计算得到在电极上发生反应的络合物 $[\text{CuCl}_3]^-$ 的初始浓度为 $2.97 \times 10^{-3} \text{ mol}/\text{L}$ 。

(5) 本文的研究思路和技术路线对未来湿法冶金、地质和地球化学等领域利用线性扫描伏安法分析溶解态金属络合物浓度将具有重要的借鉴作用。

参考文献:

- [1] Liu WH, McPhail DC. Thermodynamic properties of copper chloride complexes and copper transport in magmatic-hydrothermal solutions [J]. Chem. Geol., 2005, 221: 21-39.

- [2] Lundström M, Aromaa J, Forsén O, et al. Leaching of chalcopyrite in cupric chloride solution [J]. Hydrometallurgy, 2005, 77: 89-95.
- [3] Liu W H, McPhail D C, Brugger J. An experimental study of copper (I)-chloride and copper (I)-acetate complexing in hydrothermal solutions between 50 °C and 250 °C and vapor-saturated pressure [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2001, 65: 2937-2948.
- [4] Xiao Z F, Gamons C H, Williams-Jones A E. Experimental study of copper (I) chloride complexing in hydrothermal solutions at 40 to 300 °C and saturated water vapor pressure [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1998, 62: 2949-2964.
- [5] Archibald S M, Migdisov A A, Williams-Jones A E. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2002, 66: 1611-1619.
- [6] Collings M D, Sherman D M, Ragnarsdottir K V. Complexation of Cu^{2+} in oxidized NaCl brines from 25 °C to 175 °C: results from in situ EXAFS spectroscopy [J]. Chem. Geol., 2000, 167: 65-73.
- [7] Sherman D M. Complexation of Cu^+ in hydrothermal NaCl brines; ab initio molecular dynamics and energetics [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2007, 71: 714-722.
- [8] Hyvärinen O, Hämäläinen M. Method for producing copper in hydrometallurgical process [P]. US Patent, No. 6007600. 1999.
- [9] Hyvärinen O, Hämäläinen M, Leimala R. Outokumpu. Hydrocopper™ process a novel concept in copper production [C]. In: Peek E, van Weert G. (Eds.). Chloride Metallurgy. 2002, 32nd Annual Hydrometallurgy Meeting. MetSoc, Montreal, Quebec, Canada, 2002: 609-612.
- [10] Hietala K, Hyvärinen O. Hydrocopper™-a new technology for copper production [C]. Alta 2003 Copper Conference, Perth, Australia, 2003: 1-10.
- [11] Hyvärinen O, Hämäläinen M. Hydrocopper™-a new technology producing copper directly from concentrate [J]. Hydrometallurgy, 2005 77: 61-65.
- [12] Habashi F. Chalcopyrite its chemistry and metallurgy [M]. Chatham: McGraw-Hill, 1978.
- [13] Wilson JP, Fisher WW. Cupric chloride leaching of chalcopyrite [J]. Journal of Metals, 1981, 33: 52-57.
- [14] Nicol M, Miki H, Velásquez-Yévenes L. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 3 Mechanisms [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103: 86-95.
- [15] Bonsdorff R von, Järvenpää N, Aromaa J, et al. Electrochemical sensors for the HydroCopper™ process solution [J]. Hydrometallurgy, 2005, 77: 155-161.
- [16] Lundström M, Aromaa J, Forsén O. Redox potential characteristics of cupric chloride solutions [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95: 285-289.
- [17] Velásquez-Yévenes L, Nicol M, Miki H. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 1 The effect of solution potential [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103: 108-113.
- [18] Velásquez-Yévenes L, Nicol M, Miki H. The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2 Effect of various parameters on the rate [J]. Hydrometallurgy, 2010, 103: 80-85.
- [19] Carneiro MFC, Leão VA. The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate [J]. Hydrometallurgy, 2007, 87: 73-82.
- [20] 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: 189-202.
- [21] Lundström M, Aromaa J, Forsén O, et al. Cathodic reactions of Cu^{2+} in cupric chloride solution [J]. Hydrometallurgy, 2007, 85: 9-16.
- [22] Vazquez-Arenas J, Lazaro I, Cruz R. Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52: 6106-6117.
- [23] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications: 2nd ed. [M]. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- [24] 伍志春. 氯化铜在水溶液中的扩散系数的测定[J]. 金属学报 (Acta Metal. Sin.), 1991, 27(4): B237-B243.

Linear sweep voltammetry for analysis of the concentration of copper chloride complex in CuCl_2 -NaCl solution

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

(1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, 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 linear sweep voltammetry of copper chloride solution with and without NaCl was studied at room temperature and atmospheric pressure. The voltammetry curves in potential interval of 0–0.8 V (*vs.* OCP) were obtained. By comparing the curves of two solutions with scanning rate of 5 mV/s, it was found that Cu^{2+} reacted with Cl^- after adding NaCl to form the complex $[\text{CuCl}_3]^-$ which participated in electrochemical reaction. Moreover, the voltammetry curves showed changes as follows: the peak potential of the first peak moved toward positive direction, the peak current of the second peak decreased remarkably, and the peak potential difference of two peaks broadened. When the potential was scanned with different rates, the showed reversibility of system was also different: the system was irreversible when the scanning rate was higher than 10 mV/s, while the reversibility of first electrode reaction was good in the range of 1–10 mV/s. In the reversible region of system, the initial concentration of complex $[\text{CuCl}_3]^-$ on electrode be calculated as 2.97×10^{-3} mol/L based on the relationship between peak current and scanning rate. The research idea and technical route of this study had important reference significance for electrochemical analysis of dissolved metal complex in the fields of hydro-metallurgy, geology and geochemistry in future.

Key words: CuCl_2 -NaCl solution; linear sweep voltammetry; copper chloride complex; concentration