

ZnCl₂-尿素熔体的电化学研究

刘 鹏* 杨绮琴 刘冠昆 童叶翔

(中山大学化学系, 广州 510275)

摘要 研究了温度、浓度对 ZnCl₂-尿素熔体电导的影响, ZnCl₂-NaCl-尿素熔体的电导率 (125 °C) 可达 $30 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上. 用循环伏安曲线、恒电位电解及断电后的电位-时间曲线, 研究尿素熔体中 Zn^{2+} 的电还原和锌在钛、铜电极上的电沉积. Zn^{2+} 的电还原为一步可逆过程, 锌沉积在铜电极上会形成 CuZn₅ 合金. Zn^{2+} 在熔体中扩散系数为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (125 °C).

关键词 ZnCl₂-尿素熔体, 电导, 锌电沉积

尿素与不少无机盐可组成低温熔盐体系, 例如尿素-NaCl 低共熔体的熔点为: 109.5 °C^[1], 尿素-碱金属氯化物熔体的导电性好^[2], 尿素熔体可溶解某些金属氧化物如氧化铝, 使金属表面活化^[3]. 因此, 尿素熔体可作为电解介质, 但有关这方面的报导还很少. 研究铝在尿素-InCl₃ 熔体中的钎化, 以用于焊接^[3], Sarnavskii 等研究尿素-NiCl₂ 熔体中电沉积镍^[4]. 本文研究 ZnCl₂-尿素熔体电导、 Zn^{2+} 的电还原.

1 实 验

尿素、NaCl、ZnCl₂ 均为分析纯. 由于 ZnCl₂ 易吸水, 需进行真空脱水处理.

采用玻璃电导池 (电极镀铂黑的铂片, 电导常数为 10) 及 DF-88 型数字电导率仪测定熔体的电导. 油浴恒温, 温度偏差 ± 0.1 °C.

采用钛、铜、光谱纯石墨作研究电极, 光谱纯石墨作辅助电极, Ag/尿素-NaCl (6 wt%) 作参比电极. 玻璃电解池用 DCD-3 低频-超低频函数发生器, HDV-7B 恒电位仪, 3086XY 记录仪测定循环伏安 (CV) 曲线, 恒电位电解断电后的电位-时间 ($E-t$) 曲线. 在氩气氛及控温条件下测量.

2 结果与讨论

2.1 ZnCl₂-尿素熔体电导

在 108~140 °C 范围内测定了尿素-ZnCl₂ (不同浓度) 尿素熔体电导. 采用最小二乘法将实验数据进行线性回归, 得到熔体的电导率与温度的关系式, 列于表 1. 可以看出标准误差小, 相关系数高, 线性很好.

向尿素 (92.0 wt%) -NaCl (8.0 wt%) 熔体中加入 ZnCl₂ 时, 在 108~140 °C 范围内测得熔体的电导率与温度也有很好的线性关系, 线性回归结果列于表 2.

表 1 ZnCl_2 -尿素熔体的电导率与温度的关系Tab 1 The relationship between conductivities and temperatures of ZnCl_2 -Urea melts

ZnCl_2 w t%	$K=A+BT$		S. D.	R
	$A/\text{m s} \cdot \text{cm}^{-1}$	$B/\text{m s} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$		
6	- 27.33	0.3971	0.16	0.998
10	- 36.68	0.4970	0.77	0.989
14	- 31.03	0.4643	0.54	0.996
22	- 44.99	0.5848	0.31	0.999

表 2 ZnCl_2 -(92.0 w t% 尿素-8 w t% NaCl) 熔体的电导率与温度的关系Tab 2 The relationship between conductivities and temperatures of ZnCl_2 -(92.0 w t% Urea-8.0 w t% NaCl) melts

ZnCl_2 w t%	$K=A+BT$		S. D.	R
	$A/\text{m s} \cdot \text{cm}^{-1}$	$B/\text{m s} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$		
4	- 39.75	0.5706	0.22	0.999
6	- 43.23	0.5992	0.43	0.998
8	- 39.26	0.5642	0.54	0.996
12	- 37.55	0.5360	0.31	0.999
16	- 47.36	0.6114	0.54	0.992
20	- 47.28	0.5868	0.59	0.995
24	- 40.84	0.5035	0.40	0.998
34	- 38.80	0.4683	0.43	0.996

125 时尿素- ZnCl_2 熔体电导率随 ZnCl_2 浓度增大而增加,如图 1a 所示,但上升越来越缓慢,当浓度大于 15 w t% 时电导率变化不大。低浓度时 Zn^{2+} 、 Cl^- 游离程度较高,电导率随离子浓度增大而增加。浓度较高时, Zn^{2+} 与 Cl^- 的缔合及 Zn^{2+} 与尿素的配合作用,降低了离子的游离程度,导致电导率随离子浓度增大而缓慢增加。图 1b 是尿素- NaCl (6.0 w t%)- ZnCl_2 熔体的电导率随 ZnCl_2 浓度变化的曲线,电导率随浓度的增加而降低。如图所示,在含有一定量的 NaCl 的尿素熔体中加入的 ZnCl_2 量较少时,其电导率比不含 NaCl 时增加。加入 ZnCl_2 量较多时影响 Na^+ 、 Cl^- 的活动能力, Zn^{2+} 与 Cl^- 的缔合及与尿素的配合都导致电导率下降。因此加入支持电解质如 NaCl ,在 ZnCl_2 浓度较低时有利于提高熔体的电导率,在 ZnCl_2 浓度较高时却不利于提高熔体的电导率。从图 1 得知,在大于 20 w t% ZnCl_2 浓度以后,加入 NaCl 不能提高熔体的电导率。

图 1 a 尿素- ZnCl_2 熔体的电导率与浓度的关系, 125b 尿素- NaCl (6 w t%)- ZnCl_2 熔体的电导率与浓度的关系, 125Fig 1 a Relation between conductivity and concentration of urea- ZnCl_2 melt
b Relation between conductivity and concentration of urea- NaCl - ZnCl_2 melt

但由于实际应用时不一定采用 20 w t% ZnCl_2 这么高的浓度, 故加入 NaCl 对提高电导率还是有必要的

2.2 Zn^{2+} 的电还原

Zn^{2+} 在钛电极上还原的 CV 曲线, 如图 2a 所示, 锌在钛电极上的析出电位为 -1.05 V. 若在略负于 -1.05 V 便回扫, 则得图 2b 曲线. 回扫时过零电流轴是一条很陡的直线, 而且有狭窄的阳极溶出峰, 表明金属沉积是可逆的, 峰电流也就与扫描速度平方根成直线关系, 见图 2c. 因此 Zn^{2+} 在钛电极上是一步可逆还原为金属锌

图 3a 是 Zn^{2+} 在铜电极上还原的 CV 曲线, 可见阴极峰电位不随扫描速度变化而变化, $I_p \sim v^{1/2}$ 也有线性关系 (图 3b). 因此, Zn^{2+} 在铜电极上的还原是可逆的. 回扫时有两个阳极溶出峰, 可能相应于锌的阳极溶出和锌铜合金的阳极溶出

图 2a, b 钛电极 (0.90 cm^2) 在 125 的尿素-NaCl- ZnCl_2 (2.0 w t%) 中的 CV 曲线

c $I_p \sim v^{1/2}$

Fig. 2a, b CV of Ti electrode (0.9 cm^2) in urea-NaCl (6 w t%)- ZnCl_2 (2 w t%) melt at 125

c Plot of $I_p \sim v^{1/2}$ 图

图 3a 铜电极 (0.47 cm^2) 在 125 的尿素-NaCl (6 w t%)- ZnCl_2 中的 CV 曲线

b $I_p \sim v^{1/2}$ 图

Fig. 3a CV of Cu electrode (0.47 cm^2) in urea-NaCl (6 w t%)- ZnCl_2 melt at 125

b Plot of $I_p \sim v^{1/2}$

用铜电极在 -1.05 V 进行恒电位电解, 电解后的电极除去熔体, 作 X 射线衍射实验, 所得结果如图 4 所示. 除铜基体衍射峰外, 还有 Zn 、 CuZn_5 的衍射峰, 而且前者的强度大于后者. CV 曲线只有一个阴极波, 其起波电位与前面测得锌的析出电位接近, 因此可以推测这一阴极波是由于 Zn^{2+} 还原为金属锌所起的. 析出的锌往铜电极内扩散形成合金, 故回扫出现锌铜合金的阳极溶出峰

图 5 曲线 a 是石墨电极在尿素-NaCl-ZnCl₂ 熔体中, 于 -1.1 V 恒电位电解 20 s 断电后的 $E-t$ 曲线。曲线只出现一个台阶, 这是相应于 Zn 的。以后曲线向石墨的静止电位衰减, 表明石墨不会与锌合金化。曲线 b 是铜电极在 -1.0 V 恒电位电解 40 s 断电后的 $E-t$ 曲线。曲线出现两个台阶, 电位最负的台阶属于 Zn。当锌向铜电极内扩散直至表面上呈现合金时, 出现第二个台阶。以后曲线向静止电位变化。

图 4 铜电极在尿素-NaCl-ZnCl₂ (125 °C) 中 -1.05 V 下的电解后表面的 X-射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction of copper electrode electrolysed at -1.05 V in urea-NaCl-ZnCl₂

图 5 恒电位电解断电后的 $E-t$ 曲线。尿素-NaCl (6 wt%) -ZnCl₂ (2.0 wt%) 125 °C

a 石墨 b 铜电极

Fig. 5 Potential-time curves after potentiostatic electrolysis, urea-NaCl (6 wt%) -ZnCl₂ (2 wt%), 125 °C

a Graphite electrode b Copper electrode

上述 $E-t$ 曲线说明了 CV 曲线回扫时出现的两个阳极溶出峰。由于锌可扩散进铜电极基体中, 故可以得到结合牢固的镀层。控制适当的条件, 镀层呈银白色有光泽。

2.3 Zn²⁺ 在熔体中的扩散系数

对于电极产物不溶的可逆电荷转移, 峰电流与扫描速度有如下关系:

$$I_p = 0.611(nF)^{3/2} (D\nu/RT)^{1/2} A C^{[5]}$$

此式适用于 Zn²⁺ 在钛电极上的还原。根据 $I_p \sim \nu^{1/2}$ 直线 (图 2c) 的斜率, 算出 Zn²⁺ 在尿素-NaCl-ZnCl₂ 熔体中, 125 °C 时的扩散系数为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

对于铜电极, 虽然沉积锌后, 锌原子会向电极内扩散, 但在扫描速度不是太慢的情况下还可采用不溶产物可逆过程的公式来计算扩散系数。由上式及图 3b 可以求得 Zn²⁺ 的扩散系数为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 与图 2c 算得的数据相符。

3 结 论

1) 尿素- ZnCl_2 熔体、尿素- NaCl-ZnCl_2 熔体有较高电导率, 可达 $30 \text{ m s} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上, 电导率随温度变化是线性的 (108~ 140)。

2) 在尿素- NaCl-ZnCl_2 熔体中 Zn^{2+} 在钛电极、铜电极上一步可逆还原为锌, 在铜电极上沉积的锌原子会向电极内扩散, 形成 CuZn_5 合金。

3) Zn^{2+} 在上述熔体中的扩散系数为 $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (125)。

Electrochemical Studies of ZnCl_2 -Urea Melts

Liu Peng Yang Qiqin Liu Guankun Tong Yexiang

(Department of Chemistry, Zhongshan University)

Abstract The electric conductivities of ZnCl_2 -urea melts were determined. The influences of temperature and concentration on the conductance have been studied. The cyclic voltammetry, potentiostatic electrolysis and open circuit potential-time curve after electrolysis, X-ray diffraction were used to investigate the electroreduction of Zn^{2+} , electrodeposition of zinc on some electrodes in urea-metal chlorides melt. The conductivity of urea- NaCl-ZnCl_2 melt can reach to over $30 \text{ m s} \cdot \text{cm}^{-1}$ (125), and has a liner relationship with temperature from 108 to 140 . The electroreduction of Zn^{2+} to zinc is reversible at one step, and CuZn_5 alloy has been found on copper electrode. The diffusion coefficient of Zn^{2+} in urea- NaCl-ZnCl_2 melt was determined as $1.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (125).

Key words ZnCl_2 -urea melt, Conductivity, Electrodeposition

References

- 1 Gambino M, Bros J P. Capacite calorifique de l'urea et de quelques melanges a base d'urea entre 30 et 140 . *Thermochimica Acta*, 1988, 127, 223
- 2 杨绮琴, 刘冠昆, 刘鹏. 尿素-金属氯化物熔体的电导特性. *中山大学学报(自然科学版)*, 1995, 34(2): 47
- 3 , 1989, 62: 2229
- 4 Sarnavskii E M, Samgin V A. Urea-based nickel electroplating bath. *Tekhnai, Organ Proizod*, 1987, (1): 43
- 5 Berzins T, Delahay P. Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75: 555