

热电化学方法研究 Ni_3S_2 阳极溶解机理^①

黄胜堂 方正 张平民 张衡中

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

摘 要

以热敏电阻作测温元件, 采用差示-伏安-测温技术(DVT), 研究了 Ni_3S_2 在硫酸盐溶液中阳极溶解过程机理。结果表明: Ni_3S_2 阳极溶解是分不同电位区、不同反应完成的连串反应电极过程, 具有不可逆电极过程特征。

关键词: Ni_3S_2 DVT 技术 电极过程热 反应机理

电流通过电极/溶液界面, 发生电极反应时会产生热效应, 测定电极过程的热化学热可为电极反应的研究提供有益信息^[1], 对了解电池反应的热化学性质也是必要的^[2]。采用量热计^[3, 4]测定这种热只是对整个时间的平均值, 它只能测得电极过程热的总值, 不能得到不同时刻的瞬时热信息; 结合 DTA 热分析和线性电位扫描方法, 即 DVT 热电化学方法^[5]来研究电极反应体系的热电化学性质能克服这一缺点。

本文采用 DVT 方法, 通过研究复杂硫化物 Ni_3S_2 在硫酸盐溶液中的阳极溶解, 对电极过程的热电化学性质进行分析, 为热电化学的发展及其在冶金工业中的应用作理论上的探索性研究。

1 DVT 热电化学方法原理

电化学反应 $\text{Re} = \text{Ox} + ze$ 在电极/溶液界面发生时, 其电极过程热效应, 根据热力学第一定律推导^[9]得:

$$Q_{p,m} = T\Delta_r S_m - zF\eta - zFRI \quad (1)$$

式中 $\Delta_r S_m$ 为电极反应摩尔熵变; η 为极化过电位; I 为极化电流; 最后两项对应为极化过

电位的热贡献和电极附近区域溶液电阻的焦耳热。采用差示测温技术, 并在大量支持电解质的存在下, 电阻热是可以忽略的^[6], 则有:

$$Q_{p,m} = T\Delta_r S_m - zF\eta \quad (2)$$

电极过程热由热敏电阻测得的温差转换而成, 有

$$Q_p = nQ_{p,m} = -C \int \Delta T(t) dt \quad (3)$$

式中 $n = \int I(t) dt / zF$; C 与电解池组成和结构有关, 对一定的电解池则为常数; ΔT 为电极表面与本体溶液的温度差。综合式(2)和式(3), 得:

$$-C \int \Delta T(t) dt = [T\Delta_r S_m - zF\eta(t)] \cdot \int I(t) dt / zF \quad (4)$$

任何时刻有

$$-C\Delta T(t)/I(t) = T\Delta_r S_m / zF - \eta(t) \quad (5)$$

式(5)为本文处理数据的基本公式, 由实验记录的温差信号、电流信号与电极电位信号经 $\Delta T(t)/I(t)$ 对 $\eta(t)$ 拟合即可获得电极反应的摩尔熵变 $\Delta_r S_m$ 及常数 C 。

对于复杂的电极过程, 涉及多个反应的发生, 可将其按照不同的反应电位区分别进行拟合, 判断各电位区发生反应的情况; 在每一电位区间内, 如有多个反应同时发生, 由式(6)

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1993年9月17日; 修回日期: 1993年12月25日

$$\Delta_r S_m = \sum X_i \Delta_r S_{i,m} \quad (6)$$

能求出各反应的比率 X_i 。

2 实验

实验用的 Ni_3S_2 ，是由高纯镍粉和光谱纯硫粉，按化学计量比3:2混合后，于450℃真空条件下合成，然后在1000℃温度下浇铸而成，并经X射线检测为纯 Ni_3S_2 相。本实验制备了多支厚度1mm，直径6mm的薄片状圆形电极，电极结构如图1所示。

实验用工作和参比热敏电阻都为Mz111型5.6kΩ热敏电阻，要求两支性能一致，电极表面与本体溶液温度差经电桥转换成不平衡电势信号输出，并与极化电流信号随极化电位或时间关系同时记录下来。实验装置如图2所示。恒温槽精度为±0.01℃，实验前通 N_2 气15min，并让电桥长时间通电使其发热稳定，以免测试过程中发生零点漂移。电化学测试采用三

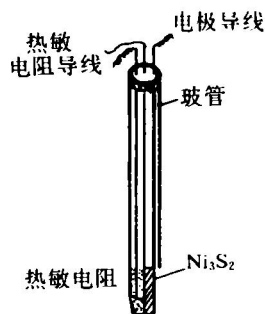


图1 电极结构

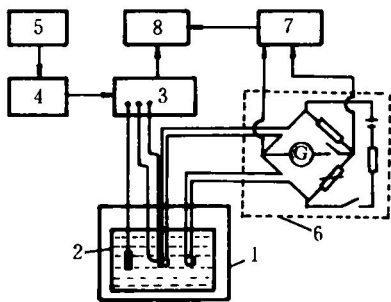


图2 实验装置

1—恒温槽；2—电化学量热电解池；3—HDV-7B恒电位仪；
4—超低频信号发生器；5—UJ-34电位差计；6—电桥；
7—RD496微伏放大器；8—YEW3066平衡记录仪

电极体系，工作电极为 Ni_3S_2 ，Pt 作辅助电极，饱和甘汞电极作参比电极。用分析纯试剂配制成浓度为1.0 mol/L $\text{NiSO}_4 + 1.0 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.2 \text{ mol/L H}_3\text{BO}_3$ 、pH 为4.8~5.0的溶液。

采用DVT法对0.1 mol·L⁻¹ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ /0.1 mol·L⁻¹ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1.0 \text{ mol·L}^{-1} \text{KCl}$ 体系在Pt电极上的电化学反应熵变^[7]及离子扩散系数进行测定，证明测试仪器系统是可靠的^[9]。

3 结果与讨论

3.1 线性动电位扫描极化曲线

Ni_3S_2 在硫酸盐溶液中的稳定电位为一0.2983 V(vs SCE)。用线性电位扫描法测定了 Ni_3S_2 在硫酸溶液中阳极动电位极化曲线，如图3(a)所示。由图可看出：在极化电位0.60 V(vs SCE)前，有一非法拉第电流区；当达到活性溶解电位后，电流急剧增大，0.95 V出现第一个电流峰，经X射线相分析证明此时有NiS和 Ni_3S_4 生成；随着电位正移电极进入钝化区，直至达到1.06 V左右电流又上升，电极继续溶解；1.18 V时出现第二个极化电流峰，此时电极表面仍有NiS以及元素S；然后电极被钝化，1.27 V电极又发生溶解，元素S在电极表面被氧化，并有氧气不断析出。实验结果说明 Ni_3S_2 在硫酸盐溶液中阳极溶解，具有高过电位及不可逆电极过程的特征，电极过程为一连串反应过程。

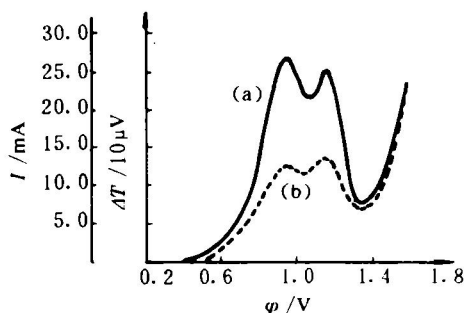


图3 Ni_3S_2 阳极溶解DVT曲线

(2 mV/s, 25.00±0.01℃)

(a)—极化曲线；(b)—温差曲线

3.2 DVT 方法对 Ni_3S_2 阳极溶解的考察

DVT 热电化学方法对电极过程的研究, 是通过同时收集电化学信号和热温差信号进行分析处理的。实验测定的 Ni_3S_2 阳极溶解过程的温差信号见图3(b)。

Ni_3S_2 在硫酸盐溶液中阳极溶解是一复杂的多步骤电极过程, 不能简单按照单电极反应过程处理。根据实验结果, 将整个溶解过程分成几个电位区间, 分段拟合。为了讨论方便, 先分析镍硫化物的热力学函数性质。溶解过程中可能发生的电极反应的反应式及电极反应熵变见表1。

表1 Ni_3S_2 溶解的热力学熵变值^[8]

序号	电极反应	$\Delta_r S_m^\ominus / z$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
1	$\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow 2\text{NiS} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-13.12
2	$3\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{Ni}_7\text{S}_6 + 2\text{Ni}^{2+} + 4\text{e}$	-13.89
3	$2\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 + 3\text{Ni}^{2+} + 6\text{e}$	-15.21
4	$4\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}_3\text{S}_4 + \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-19.39
5	$2\text{NiS} \rightarrow \text{NiS}_2 + \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}$	-18.29
6	$\text{NiS} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$	-9.65
7	$\text{Ni}_3\text{S}_4 \rightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 4\text{S} + 6\text{e}$	-6.41
8	$\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{S} + 6\text{e}$	-10.81
9	$\text{Ni}_3\text{S}_2 \rightarrow \text{NiS}_2 + 2\text{Ni}^{2+} + 4\text{e}$	-15.66

(1) 从活性溶解到第一电流峰电位区间

在此电位区间, $\Delta T(t)/I(t)$ 与 $\eta(t)$ 的关系如图4所示。X 射线相分析有 NiS 和 Ni_3S_4 两种产物, 因此, 可能发生的反应有(1)、(3)、或(4)。若将整个电位区间(0.60~0.95 V) $\Delta T(t)/I(t)$ 对 $\eta(t)$ 拟合, 得到的熵变与上述反应的文献值相差甚远, 说明在该电位区段并非

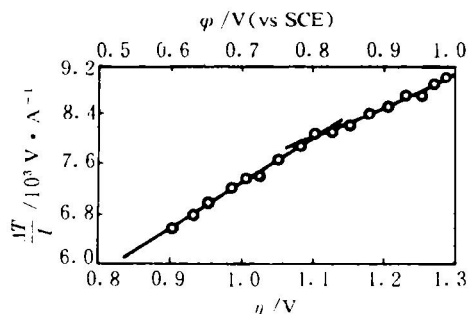


图4 第一活性溶解电位区间
 $\Delta T(t)/I(t) \sim \eta(t)$ 关系图(2 mV/s)

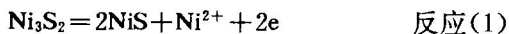
只发生单一电极反应。

由图可看出: $\Delta T(t)/I(t)$ 对 $\eta(t)$ 作图出现一拐点, 拐点电位在0.80 V 左右, 可以认为在0.80 V 左右两边两个电位区内反应机理是不同的。将0.60~0.95 V 区间分成两个小电位区间, 分段拟合直线关系和所得结果如图4和表2所示。

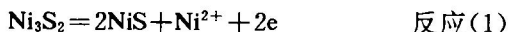
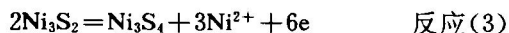
表2 第一次活性溶解电位区的

序 号	$\Delta_r S_m / z$ ($\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$)					
	0.60~0.80V			0.80~0.95V		
	扫速/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$			扫速/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$		
	1.0	2.0	3.0	1.0	2.0	3.0
1	-12.99	-13.94	-13.57	-15.00	-17.44	-12.46
2	-12.67	-12.95	-13.03	-14.05	-15.48	-14.30
3	-13.14	-13.45	-13.47	-14.81	-16.45	-15.08
平均值	-13.24			-14.96		

在0.60~0.80 V 的电位区间, 其实测值为-13.24 $\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$, X 射线分析表明有 NiS 生成, 说明会发生如下反应:



在0.80~0.95 V 之间, 测定值为-14.96 $\text{J} / \text{mol} \cdot \text{K}$, 它与反应(3)和反应(9)的文献值都相近, 但是 NiS_2 没有被检测到, 可以认为发生如下反应:



因而可以求出各反应发生的比率为:

$$X(1) = 0.12; X(3) = 0.88$$

说明在此电位区内发生的是以 NiS 为中间产物、 Ni_3S_4 为终产物的反应。

当阳极溶解过程随电位正移进入钝化区, 有可能出现钝化膜电阻, $\Delta T(t)/I(t)$ 与 $\eta(t)$ 不为线性关系, 前面的基本关系式已不再适用。

(2) 第二活性溶解电位区

从第二次开始活性溶解至出现第二个电流峰时的电位区间(1.06~1.18 V), 其实验拟合结果列于表3中。

在此电位区间内是生成元素 S, 发生中间产物继续溶解的反应。由 X 射线分析结果及上阶段产物推断有反应(6)和反应(7)发生, 测定

表3 第二次活性溶解电位区间的 $\Delta_r S_m/z$ (J/mol·K)			
序 号	扫速/mV·s ⁻¹		
	1. 0	2. 0	3. 0
1	-6. 87	-6. 96	-7. 27
2	-6. 51	-7. 57	-7. 12
3	-6. 64	-7. 04	-7. 08
平均值	-7. 02		

结果值为 $-7.02 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ，它与上述两反应的文献值较为相近，说明两反应发生，各反应发生的比率为：

$$X(6) = 0.19; X(7) = 0.81$$

说明主要发生的是第一电位区后阶段终产物 Ni_3S_4 的进一步氧化溶解反应，这正与 X 射线检测结果一致，在电位达到 1.18 V 时电极表面已无 Ni_3S_4 存在。

(3) 1.27 V 后元素 S 的氧化溶解电位区，涉及元素 S 的进一步氧化成高阶态硫氧阴离子，同时伴随氧气的析出。此复杂的反应区域有待进一步研究。

4 结 论

DVT 热电化学方法对 Ni_3S_2 在硫酸盐溶液中阳极溶解过程的研究表明，该技术能获得电

极过程的热力学函数熵变，并可以用于电极过程机理的分析。

在硫酸盐溶液中， Ni_3S_2 阳极溶解是分步完成的；不同的反应电位区，其反应机理不同。

根据实验结果，可以认为溶解是分成四个电位区进行的：以 NiS 为产物的电位区 ($0.60 \sim 0.80 \text{ V}$)；以 NiS 及 Ni_3S_4 为产物的电位区 ($0.80 \sim 0.95 \text{ V}$)；产物继续溶解生成元素 S 的反应电位区 ($1.06 \sim 1.18 \text{ V}$)；元素 S 的氧化电位区 (1.27 V 以上)。

参考文献

1 Shibata S *et al.* J Electroanal Chem, 1985, (193): 135.

2 Donepudi V S, Conway B E. J Electrochem Soc, 1984, 131: 1477.

3 Lange E, Hesse T. Z Electrochem, 1933, 39: 374.

4 Sherfey J M, Brenner A. J Electrochem Soc, 1958, 105: 665.

5 Grave B B. Anal Chem, 1972, 44: 993.

6 Ozeki T *et al.* J Electroanal Chem, 1983, (152): 41.

7 Boudeville P, Tallec A. Thermochimica Acta, 1988, 126: 221.

8 Pankratz L B. Thermodynamic Data for Mineral Technology. 1980.

9 黄胜堂. 硕士论文, 中南工业大学, 1993.