

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2024.11.006

低共熔溶剂中直接电解 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 制备 Bi/CNTs 复合材料

薛伟健, 李敏, 邓逸凡, 厉英

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 针对低温下金属氧化物溶解度及溶解速率低的现状,以多孔固态 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ (碳纳米管)复合圆片作为阴极,石墨棒作为阳极,在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂电解液中直接进行电解获得 Bi/CNTs 复合材料.采用循环伏安法研究了固态 Bi_2O_3 电还原过程的电化学行为,伏安曲线上只存在一对氧化还原峰,表明固态 Bi_2O_3 被电还原为 Bi 是一步还原反应.采用恒电压电解法研究了电解电压对固态 Bi_2O_3 电脱氧的影响,XRD与EDS结果表明,在 80°C , 2.6 V 电解 4 h ,固态 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 被完全电还原为 Bi/CNTs ;SEM结果表明,电解电压越大,产物的颗粒越大,表面孔隙越疏松.本文结果可为低共熔溶剂直接电解金属氧化物制备金属提供一种简单且绿色的方法.

关键词: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$;低共熔溶剂; Bi/CNTs ;电化学还原

中图分类号: TF 817 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)11-1565-06

Preparation of Bi/CNTs Composites by Direct Electrolysis of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ in Deep Eutectic Solvent

XUE Wei-jian, LI Min, DENG Yi-fan, LI Ying

(Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Min, E-mail: lim@smm.neu.edu.cn)

Abstract: To address the low solubility and slow dissolution rate of metal oxides at low temperatures, a porous $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ (carbon nanotubes) composite pellet was used as the cathode, and a graphite rod served as the anode to obtain Bi/CNTs composites through direct electrolysis in a deep eutectic solvent electrolyte composed of choline chloride and ethylene glycol. The electrochemical behavior of the electroreduction process of solid Bi_2O_3 was investigated via cyclic voltammetry. A single pair of redox peaks was observed on the cyclic voltammogram, indicating that the electroreduction of solid Bi_2O_3 to Bi is a one-step reduction reaction. The effect of electrolysis voltage on the electro-deoxidation of Bi_2O_3 was studied through constant voltage electrolysis. XRD and EDS analyses confirmed that $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ were completely reduced to Bi/CNTs at 2.6 V and 80°C with 4 h . SEM results revealed that increasing the electrolysis voltage led to larger particle sizes and more porous surface structures in the final products. The study provides a simple and environmentally friendly method for preparing metals by direct electrolysis of metal oxides using deep eutectic solvents.

Key words: $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$; deep eutectic solvent; Bi/CNTs ; electrochemical reduction

铋(Bi)是一种绿色清洁、对环境友好的有色金属^[1].金属铋及其化合物作为重要材料被广泛应用在各个领域中^[2],如在冶金领域被用做低熔

点合金、合金添加剂,在医药领域被用做药物治疗,在化工领域被用做颜料、化妆品以及催化剂等,同时也是储能领域高性能二次电池(锂/钠/钾

收稿日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904068);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2325023);辽宁省自然科学基金资助项目(2023-MSBA-091).

作者简介: 薛伟健(1997-),男,山东潍坊人,东北大学硕士研究生;厉英(1963-),女,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师.

离子电池)负极的主要材料^[3-4]。

中国铋资源丰富,大多数是以辉铋矿和铋华的形式赋存于地壳中.中国作为世界上最大的铋生产国,大部分冶炼企业在粗炼与精炼的阶段通常采用火法(反射炉还原熔炼、富氧侧吹熔池熔炼等)或湿法(三氯化铁浸出-铁粉置换法等)工艺冶炼金属铋^[5].然而,由于传统的冶炼过程工序复杂,且一定程度上存在能耗高、碳排放多、环境污染等问题.随着绿色化学概念的引入,针对传统金属铋生产过程中存在的一系列问题,从一定程度上简化工艺流程、降低能耗、减少污染、定向制备产品,具有重要的应用价值^[6-7].近年来,在低温条件下电化学制备金属铋是实现这一目标的崭新途径.

目前,文献报道的低温电沉积金属铋主要集中在一些低温介质中,如离子液体、水溶液、低共熔溶剂等. Pan 等^[8]以 BiCl_3 为铋源在酸性 1-甲基-3-丁基咪唑氯盐-氯化铝离子液体中电沉积获得了金属铋,并且采用循环伏安法与原位扫描隧道显微镜对其欠电位与过电位沉积过程中的成核生长进行了分析.研究表明,在 1.2 V 下的欠电位沉积存在多域结构,在 0.9 V 下的欠电位沉积会形成新的单轴相称的单层;而在过电位沉积过程中,由于电位跳跃,分别获得了针状结构与超薄薄膜的铋晶体. Ebe 等^[9]报道了在 150 °C 的 AlCl_3 - NaCl - KCl 熔盐中从 BiCl_3 电沉积铋的可能性.然而,由于电沉积出的铋层不稳定,脱离电极后会立即溶解在熔盐中;此外,发现沉积的二元 Bi-Sb, Bi-Te 合金可以在该熔盐中稳定存在. Yang 等^[10]研究了硝酸盐溶液中铋在玻碳电极上的电沉积行为.循环伏安法结果表明,铋在玻碳电极上的电沉积是一种扩散控制行为;根据计时电流法分析可知,铋在玻碳电极上的电沉积遵循三维瞬时成核和生长模型. Hu 等^[11]在 120 °C, 质量分数 50% 的氢氧化钠溶液中实现了氧化铋的电还原,并发现在该条件下,氧化铋的固态还原是一步实现的,还原过程中无析氢反应发生,且 Bi(III) 到 Bi(0) 不涉及中间价态的变化.低共熔溶剂^[12-14]作为绿色溶剂的出现,弥补了传统离子液体和水溶液体系的不足,具备价格低廉、毒性小、环保节能、热稳定性高、导电性良好等优势,且具有较宽的电化学窗口,也被研究者用作电沉积金属铋的电解液. Hsieh 等^[15]和 Wang 等^[16]研究了环境气氛下在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中沉积 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 中的铋,发现从大气中吸附的

水虽然降低了电解液的黏度,从而促进 Bi(III) 向 Bi 的还原,但也抑制了 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 在电解液中的溶解度.循环伏安法表明,在玻碳电极上进行 Bi(III) 的电还原需要更高的过电位,且所需的沉积过电位随着温度的升高而降低.计时电流法表明,铋在玻碳电极上的电沉积过程是按瞬时成核方式进行的,而在镍和铂电极上的电沉积过程则遵循连续成核方式,同时在该体系中通过电流置换反应从 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 置换出 Bi,并在铜基底上形成铋膜.

尽管关于在低共熔溶剂中通过直接电还原固态金属氧化物来制备金属的研究已有报道^[17-18],但关于使用低共熔溶剂作为电解液直接电解氧化铋来制备金属铋的研究仍然较少.本研究在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中,采用直接电还原氧化铋/碳纳米管($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$)的方法,成功制备出 Bi/CNTs 复合材料.采用循环伏安法研究了固态氧化铋的电还原机理,同时采用不同电压进行恒电压电解获得电解产物,并对电解产物进行表征.

1 实 验

1.1 低共熔溶剂的配制

首先使用电子天平按照物质的量比 1:2 称量氯化胆碱(ChCl)和乙二醇(EG)置于小烧杯中,然后在 80 °C 的磁力搅拌器上恒温加热形成无色透明的液体,即可得到氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂(ChCl -EG DES).

1.2 电极材料的制备

为了增大电解时的反应面积,提高电解反应速率,达到更好的电解效果,在制备样品时向其中加入碳酸氢铵做造孔剂.按照物质的量比($n(\text{Bi}):n(\text{C})=1:1$)、质量比($m(\text{Bi}_2\text{O}_3):m(\text{NH}_4\text{HCO}_3)=7:3$)分别称取氧化铋(Bi_2O_3)、碳纳米管(CNTs)、碳酸氢铵(NH_4HCO_3),放入玛瑙研钵中研磨 30 min,称取 0.4 g 混合料经压片机制成直径为 10 mm 的固体圆片.将圆片置于 120 °C 干燥箱中烧结 2 h 以去除其中的 NH_4HCO_3 ,从而得到多孔的 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合电极材料.

1.3 电化学测试与电解实验

使用 CHI660E 型电化学工作站进行电化学测试和电解实验.在三电极体系中进行循环伏安分析,采用自制的可填充固体粉末的石墨空腔电极作为工作电极,其制备如下:在直径为 2 mm 的

高纯度($\geq 99\%$)石墨棒上钻一个直径为 1 mm, 深为 1.5 mm 的孔制成石墨空腔电极; 银丝(Ag, 直径 1 mm)作为参比电极; 铂丝(Pt, 直径 1 mm)作为对电极; 扫描速率设为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

在两电极体系中进行电解实验. 以 10 mL 烧杯作为电解槽, 加热至 80°C 并保温的 ChCl-EG DES 作为电解液, 以高纯石墨棒作为阳极, 以多孔固态 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合圆片作为阴极. 控制电压为 2.2, 2.4 和 2.6 V 进行恒电压电解实验, 电解时间为 4 h. 用无水乙醇对电解产物进行超声清洗, 然后在 80°C 下干燥、备用.

1.4 电解产物表征

采用荷兰帕纳科粉末 X 射线衍射仪(XRD)分析电解产物的物相结构, 使用日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察电解产物的微观形貌, 并对电解产物的元素成分进行能量色散光谱(EDS)分析.

2 结果与讨论

2.1 电化学测试

图 1 为未填充粉末的石墨腔电极在 80°C 的 ChCl-EG DES 中获得的线性扫描伏安曲线. 从图 1 可以看出, ChCl-EG DES 电化学分解的阴极和阳极极限电位分别为 -1.05 V 和 1.55 V (相对于银参比电极), 因此 ChCl-EG DES 在 80°C 时的电化学窗口为 2.6 V .

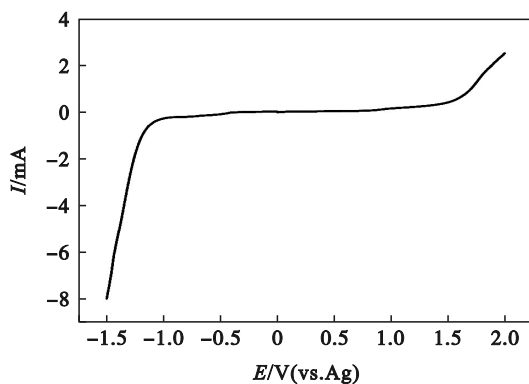


图 1 石墨腔电极在 80°C 的 ChCl-EG DES 中获得的线性扫描伏安曲线

Fig. 1 Linear scan voltammogram of graphite cavity electrode in ChCl-EG DES at 80°C

填充固态 Bi_2O_3 粉末的石墨腔电极在 80°C 的 ChCl-EG DES 中扫描获得的循环伏安(CV)曲线如图 2 所示. 从 CV 曲线可以看出, Bi_2O_3 在 ChCl-EG DES 中的还原电位为 -0.33 V , 远正于 ChCl-

EG DES 的阴极极限电位 -1.05 V , 因此以 ChCl-EG DES 作为电解液可以实现固态 Bi_2O_3 的直接电还原. 而且, 从 CV 曲线上只能观察到一对氧化还原峰, 分别对应着 Bi_2O_3 被电还原为金属 Bi 以及被电还原的金属 Bi 又重新被氧化成 Bi_2O_3 , 表明在 ChCl-EG DES 中固态 Bi_2O_3 是被一步直接电化学还原为金属 Bi 的.

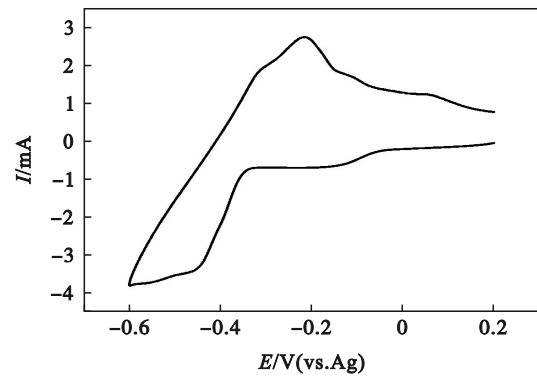


图 2 填充 Bi_2O_3 的石墨腔电极在 80°C 的 ChCl-EG DES 中获得的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammogram of graphite cavity electrode filled with Bi_2O_3 in a ChCl-EG DES at 80°C

2.2 恒电压电解分析

图 3 为 80°C 的 ChCl-EG DES 中 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物在不同恒电压下电解 4 h 获得的电流-时间($I-t$)曲线. 从图 3 中可以看出, 3 条曲线具有相似的趋势, 即在电解过程中电流值先增大而后逐渐减小. 由于 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 片体表面与集流体紧密接触, 导电性良好, 电子能够沿着集流体与碳纳米管迅速地传导至反应位点, 因此在电解开始时电子将在整个 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 片体表面发生传递, 并且在接触位点开始形成集流体/ Bi_2O_3 /电解液三相界面(3PIs), 所以曲线一开始就有电流产生, 随着反应的进行, 3PIs 的反应面积逐渐扩大, 电流增大到峰值. 然后, 由于未还原的 Bi_2O_3 出现贫化和 3PIs 的反应面积的减小, 电流在达到峰值之后开始减小^[19-20]. 值得注意的是, 相较于 2.2, 2.4 V 的 $I-t$ 曲线, 当电压为 2.6 V 时, 其曲线对应的电流峰值最大, 且在电解后期较早地出现了电流平台, 说明随着电解电压的增加, Bi_2O_3 颗粒的电还原速率更快, 达到电流平台的时间更短. 由此可以得出: 增大电压有利于增大还原过程中的电极反应驱动力, 有助于加快阴极还原的反应速率.

图 4 为 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物的原料及在 2.2, 2.4, 2.6 V 恒电压电解 4 h 获得产物的 XRD 图.

从图4可以看出,在2.2 V恒电压下,电解产物中除了存在 Bi_2O_3 的衍射峰,还存在部分金属Bi的衍射峰,说明在该条件下,只有部分 Bi_2O_3 被还原为金属Bi.当电解电压为2.4 V时,电解4 h后的产物中大部分为金属Bi的衍射峰,只有较少的衍射峰对应为 Bi_2O_3 ,表明绝大部分的 Bi_2O_3 已被还原成金属Bi.当电压增大至2.6 V时,图中全部都是金属Bi的衍射峰,不存在 Bi_2O_3 的衍射峰,说明在该条件下 Bi_2O_3 被完全还原为金属Bi.基于XRD结果可知:增大电压能够提高电解产物的还原率.

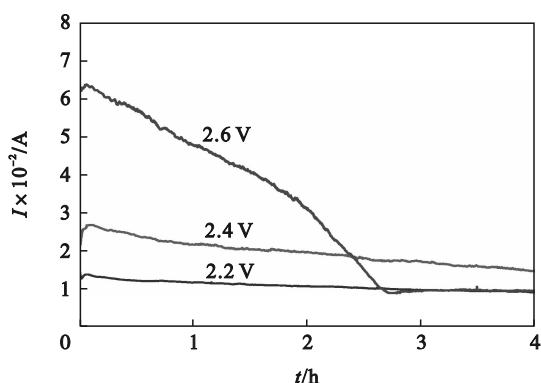


图3 80 °C的ChCl-EG DES中固态 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 复合物在不同恒电压电解4 h获得的电流-时间曲线图
Fig. 3 $I-t$ plots of solid $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ complex recorded in a ChCl-EG DES at 80 °C under different constant voltages for 4 h

2.3 电解产物的SEM-EDS分析

图5为CNTs, $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 圆片以及在不同恒

电压电解4 h获得产物的SEM图像.从图5a可以看出,高分辨率下的CNTs呈纤维管状,管外径约15~18 nm,CNTs之间松散多孔,分布杂乱无章且部分存在不均匀的团簇形貌.而图5b~图5c中 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$ 圆片表面较为平整,CNTs包覆在 Bi_2O_3 表面,而且表面孔隙较多,能够为电解液进入内部提供通道,从而推动反应向内部进行.不同电压下获得电解产物的形貌如图5d~图5f所示.随着电压的增大,其电解得到的产物表面疏松多孔,颗粒尺寸明显变大(2.2 V时~2 μm ,2.4 V时~5 μm ,2.6 V时~8 μm),且金属Bi多为块状物并伴随少量细小的颗粒.由于 Bi_2O_3 电解之前与CNTs研磨混合,因此有大量的CNTs附着在电还原得到的金属Bi表面,有效地实现了Bi与CNTs的复合.

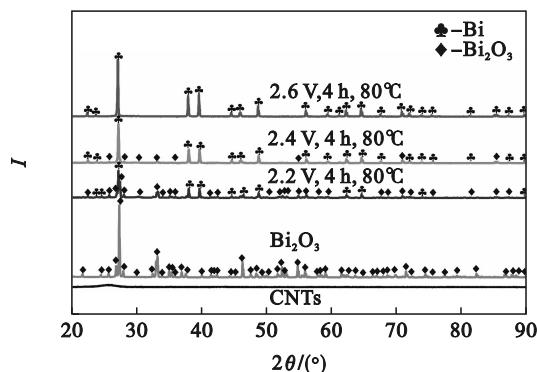


图4 原料与不同恒电压电解4 h获得产物的XRD图
Fig. 4 XRD patterns of raw material and the electrolytic products obtained by electrolysis under different constant voltages for 4 h

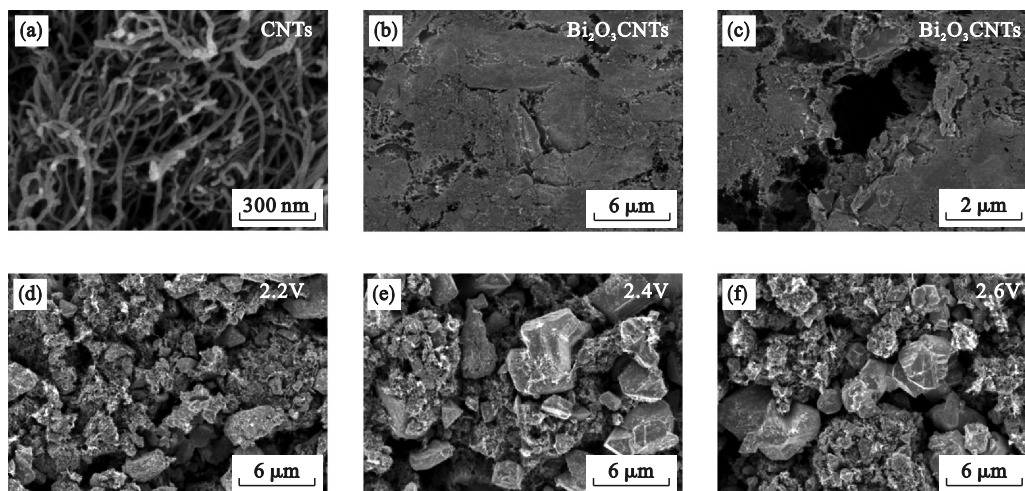


图5 原料与不同恒电压电解4 h获得产物的SEM图像

Fig. 5 SEM images of raw material and the electrolytic products obtained by electrolysis under different constant voltages for 4 h

(a)—CNTs; (b)— $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$; (c)— $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CNTs}$,放大; (d)—2.2 V; (e)—2.4 V; (f)—2.6 V.

同时,对不同恒电压下获得电解产物进行能谱分析,如图6所示.EDS图显示在2.2,2.4 V的电压下其电解产物中除了有Bi,C元素的特征峰之外,还含有O元素的特征峰,而在2.6 V电压下的产物中只有Bi,C元素,O元素的特征峰消失了.结果表明在80 °C的ChCl-EG DES中,Bi₂O₃/CNTs复合物在2.2,2.4 V恒电压电解4 h未能完全还原,而在2.6 V的恒电压条件下能够被完全电还原为Bi/CNTs复合材料,此结果与XRD分析结果相一致.

2.4 电还原机理分析

图7为Bi₂O₃/CNTs复合圆片在ChCl-EG DES中的电还原机理模型.从图7可以看出,Bi₂O₃/CNTs复合圆片的还原首先开始于集流体(镍)、复合圆片、电解液的接触点,并在此处形成镍/Bi₂O₃/电解液三相界面(3PIs),随着反应的进行,在原位处逐渐生成多孔金属Bi.由于片体为多孔结构,方便电解液经孔隙进入内部,随着片体表层中的Bi₂O₃被还原成多孔Bi,反应界面沿着

片体的孔隙向其内部推进,而且新生成的多孔Bi作为新的导电介质,导致形成新的Bi/Bi₂O₃/电解液三相界面,促进还原过程向内部进行.3PIs有利于阴极Bi₂O₃的还原,只要还原时间足够,3PIs就会向未还原的Bi₂O₃推进,直到Bi₂O₃完全还原为Bi时,3PIs才会消失.

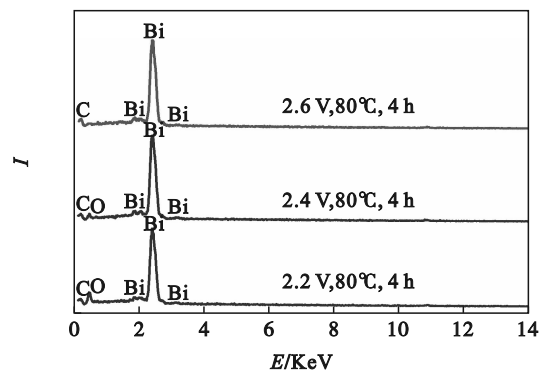


图6 在80 °C不同恒电压电解4 h获得产物的EDS
Fig. 6 EDS of the electrolytic products obtained by electrolysis under different constant voltages for 4 h at 80 °C

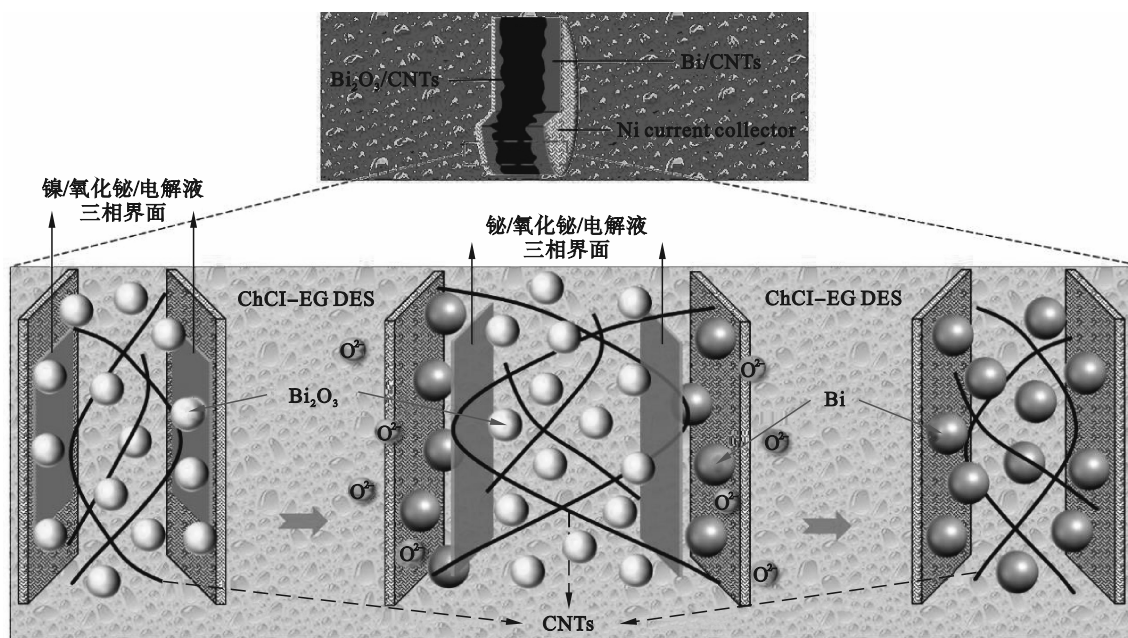


图7 ChCl-EG DES中固态Bi₂O₃/CNTs复合物的电还原机理示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the electrochemical reduction mechanism for the solid Bi₂O₃/CNTs complex in a ChCl-EG DES

3 结 论

- 1) 循环伏安分析表明,Bi₂O₃/CNTs在80 °C的ChCl-EG DES中可被直接电还原为Bi/CNTs,且该还原过程是一步反应.
- 2) 电解实验结果表明,Bi₂O₃/CNTs在80 °C

的ChCl-EG DES中2.6 V恒压电解4 h能够被完全还原为Bi/CNTs.而且电解电压的升高,可以加快电还原的反应速率,缩短反应时间.

- 3) XRD与EDS结果表明,增大电解电压可以提高电解产物的还原率;SEM结果表明,电解电压越大,其电解产物颗粒越大,表面越疏松.
- 4) 可通过调控电解参数实现对电解产物成

分的定向调控.

参考文献:

- [1] Mohan R. Green bismuth [J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(4): 336–336.
- [2] 汪立果. 铋的应用 [J]. 稀有金属, 1991(1): 44–46. (Wang Li-guo. Application of bismuth [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 1991(1): 44–46.)
- [3] Wang A N, Hong W W, Yang L, et al. Bi-based electrode materials for alkali metal-ion batteries [J]. *Small*, 2020, 16(48): e2004022.
- [4] Xie H L, Zhao H L, Wang J, et al. High-performance bismuth-gallium positive electrode for liquid metal battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 472: 228634.
- [5] 王成彦, 邵爽, 马保中, 等. 中国锑铋冶金现状及进展 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2019(8): 11–17. (Wang Cheng-yan, Shao Shuang, Ma Bao-zhong, et al. Status and development of antimony and bismuth metallurgy technologies in China [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(8): 11–17.)
- [6] Wang Y T, Xue Y D, Zhang C H. Electrochemical product engineering towards sustainable recovery and manufacturing of critical metals [J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(17): 6301–6321.
- [7] Nam M W, Zhao J, Lee M S, et al. Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made deep eutectic solvents: application to flavonoid extraction from flos sophorae [J]. *Green Chemistry*, 2014, 17(3): 1718–1727.
- [8] Pan G B, Freyland W. Electrocrystallization of Bi on Au (111) in an acidic chloroaluminate ionic liquid [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(25): 7254–7261.
- [9] Ebe H, Ueda M, Ohtsuka T. Electrodeposition of Sb, Bi, Te, and their alloys in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ molten salt [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(1): 100–105.
- [10] Yang M L, Hu Z B. Electrodeposition of bismuth onto glassy carbon electrodes from nitrate solutions [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 583(1): 46–55.
- [11] Hu Z J, Li X Y, Qu J K, et al. Electrolytic bismuth/carbon nanotubes composites for high-performance sodium-ion battery anodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 496: 229830.
- [12] Abbott A P, Boothby D, Capper G, et al. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(29): 9142–9147.
- [13] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(19): 6497–6499.
- [14] Zhang Q, Karine D O V, Royer S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7108–7146.
- [15] Hsieh L Y, Fong J D, Hsieh Y Y, et al. Electrodeposition of bismuth in a choline chloride/ethylene glycol deep eutectic solvent under ambient atmosphere [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(9): 331–338.
- [16] Wang S P, Hsieh Y Y, Chen P Y, et al. Galvanic displacement deposition of bismuth on copper in the ambient ethaline deep eutectic solvent in the absence and presence of water and additives [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(15): 768–775.
- [17] Ru J J, Hua Y X, Xu C Y, et al. Preparation of sub-micrometer lead wires from PbO by electrodeposition in choline chloride-urea deep eutectic solvent [J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 26(1): 91–97.
- [18] Ru J J, Hua Y X, Xu C Y, et al. Morphology-controlled preparation of lead powders by electrodeposition from different PbO-containing choline chloride-urea deep eutectic solvent [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 335: 153–159.
- [19] Li M, Li Y. Direct electrochemical reduction of solid lead oxide in acetamide-1-methylimidazolium trifluoromethylsulfonate low-temperature molten salt [J]. *JOM*, 2020, 72(11): 3806–3811.
- [20] Abdelkader A M, Kilby K T, Cox A, et al. DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(5): 2863–2886.