

大电流密度下铬电极析氢行为

张晓顺, 姜效军

(鞍山钢铁学院应用化学系, 辽宁 鞍山 114002)

摘要:在电解金属铬使用的 $7.5\sim 20\text{ A/dm}^2$ 的大阴极电流密度下, 测定了温度 $30\sim 55^\circ\text{C}$ 及 pH 为 $2.1\sim 2.5$ 条件下的硫酸铵体系中铬电极表面析氢极化曲线, 探讨了大电流密度下铬电极析氢的电化学过程. 结果表明, 同一电流密度下, 温度升高或 pH 值降低, 析氢电位的绝对值变小. 电解铬时十六烷基三甲基溴化铵的加入使析氢极化曲线向负方向移动, 可用作阻氢剂. 加入 20 mg/L 的十六烷基三甲基溴化铵, 电流效率提高了 8.1% . 由 $\text{pH}=2.1$ 时的极化曲线得到不同温度及电流密度下铬电极表面一系列析氢过电位值. $\text{pH}=2.1$ 时的极化曲线的塔菲尔直线均通过 $\lg i$ 为 1.72 、过电位为 1.35 V 的公共点.

关键词: 铬电极; 电流密度; 析氢; 电化学; 阻氢剂

中图分类号: TF01 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2002)03-0214-05

1 前言

高纯铬具有很高的熔点(1890°C), 广泛用于军工、航空航天等尖端工业, 是必不可少的高温合金材料. 有延性的高纯铬必须由电解法制取, 目前我国还不能生产. 电沉积铬时的 pH 值需严格保持在 $2.1\sim 2.5$ 之间, 条件控制苛刻^[1]. 铬的析出电位较低, 氢在铬电极表面的极化小, 阴极上沉积铬的同时, 伴有剧烈的析氢副反应, 大大降低了铬沉积的电流效率, 限制了铬电解工业的发展. 我国曾建立过电解铬的实验厂, 但没有实际生产的报道^[2]. 国外电沉积铬研究报道的电流效率差异很大^[3,4]. 对于电解中大电流密度下铬电极表面析氢行为的研究还很少, 缺乏有关的电化学参数. 对于铬电极表面析氢电化学过程、基础电化学参数及电解铬阻氢剂的研究有助于铬电解工业的发展. 硫酸铵不在极板上放电, 是电解铬生产中常用的支持电解质. 本文对硫酸铵体系中铬电极表面的析氢极化曲线进行了测量和分析.

2 实验

2.1 仪器试剂

铬酐(沈阳新城化工厂)、硫酸铵(沈阳试剂一厂)、十六烷基三甲基溴化铵(北京化工厂)均为分析纯试剂, 硫酸为锦西市化工试剂厂的优级纯试剂. 水为去离子水. 所用仪器为天津兰力科化学电子高技术有限公司和中国科学院生产的 LK-98 微机电化学分析系统.

2.2 实验操作

配制 250 g/L 的 CrO_3 镀液 100 ml , 其中 $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (质量比)= $100:1$. 加热至 55°C , 以 Pb-Ag 合金为阳极, 铜片为阴极, 在 20 A/dm^2 电流密度下电镀 30 min 左右. 将镀好的极板留出约 0.2 cm^2 , 其余部分及背面用环氧树脂绝缘, 得到铬电极. 以铂电极为对电极, 铬电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比, 测量不同条件下 350 g/L 硫酸铵溶液在 $-0.5\sim -1.6\text{ V}$ 范围内的析氢极化曲线.

3 结果与讨论

3.1 析氢极化曲线的分析

pH=2.1、温度为 30°C 时的极化曲线如图 1. 电位向负方向扫描, 阴极上的电子在累积, *A* 点前, 几乎没有物质发生还原析出. 直到 *A* 点[-0.7220 V(SCE)]达到了氢的析出电位, 氢离子开始在阴极上放电析出. 在 *AB* 段, 由于 H^+ 在极板表面放电需克服一定能垒, 此时电化学反应为慢步骤, 极板上产生的电流小, 即 *AB* 段发生电化学极化. 电极电位继续负移, 铬电极表面的 H^+ 浓度不断降低, 发生了浓差极化, 如 *BC* 段所示. 此时电极反应速度由 $i=m_0nFA(C_{H^+}-C_{H^+,x=0})$ 来决定. 继续增大电位, 直至电极表面附近液层中的 H^+ 浓度降低为零, 此时的电流最大, 为极限电流, 如 *CD* 段所示. H^+ 被还原为 H , 但 H 原子并不能立刻结合成 H_2 脱附, 随着电位负移, 为 H 原子发生电化学生成提供了能量, 达到 *D* 点, 电极表面上的 H 迅速结合成 H_2 脱附, 同时, 电场的加强进一步加快了本体溶液中 H^+ 向电极表面的迁移速度, 因此, 电流进一步变大, 如图中 *DE* 段所示. 宏观现象为电解池中大量快速析出气泡. *D* 点电位为-1.2668 V (SCE).

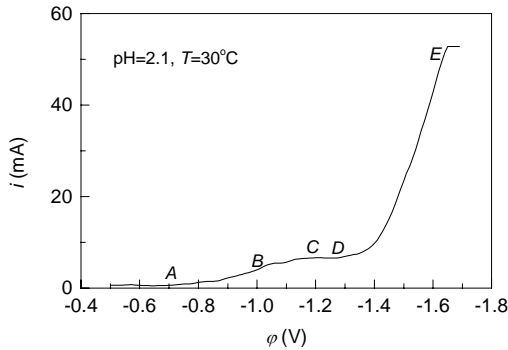


图 1 30°C 铬电极表面的析氢极化曲线

Fig.1 The polarization curve of hydrolysis on the surface of chromium electrode at 30°C

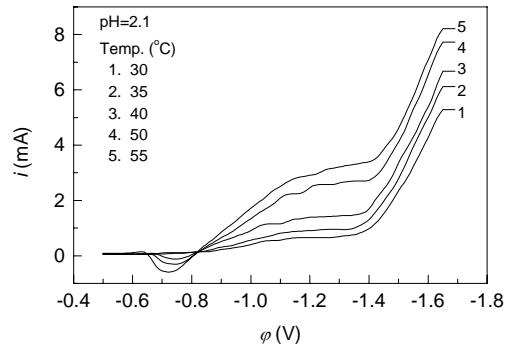


图 2 不同温度下的极化曲线

Fig.2 The polarization curves at different temperatures

3.2 温度对极化曲线的影响

不同温度下扫描三电极系统得到的极化曲线如图 2 所示. 由图可以看出, 同一电流密度下, 阴极析氢电位随温度升高而向正方向移动. 由式

$$\varphi_H = \varphi_H^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} - \eta, \quad (1)$$

可知, 温度升高使式中第二项变大, 导致析氢电位有变负的倾向, 但温度升高又降低了溶液的粘度, 加快了氢离子的热运动, 利于本体溶液中的氢离子向双电层传质, 减小了浓差极化, 使式中析氢过电位一项降低. 由于温度升高引起的浓差极化减小的程度较大, 因此, 两项相抵的结果还是使极化曲线向正方向移动了.

观察各条曲线的极限电流发现, 温度较低时, 极限电流恒定, 但随着温度的升高, 极限电流不再为一平台, 这是由于温度升高, 氢从铬电极脱附活化能减小所致.

用千分尺测量铬电极尺寸, 计算其面积为 $2.39 \times 10^{-3} \text{ dm}^2$. 计算出不同温度下剧烈析氢的电位和电流密度值如表 1 所示.

表 1 pH=2.1 时不同温度下铬电极表面剧烈析氢的电位和电流密度
Table 1 The potential and current density under violent hydrolysis at pH = 2.1

Temperature (°C)	30	35	45	50	55
Voltage (V, SCE)	-1.267	-1.333	-1.366	-1.397	-1.406
Voltage (V, NHE)	-1.029	-1.099	-1.139	-1.174	-1.186
Current density (A/dm ²)	2.813	4.011	6.342	11.41	14.44

由表 1 看出, 30°C 时, 当电流密度为 2.813 A/dm² 时, 氢气就开始剧烈析出. 而 50°C 时, 当电流密度为 11.41 A/dm² 时, 才达到氢气剧烈析出的电位. 电沉积铬时, 需要 7.5 A/dm² 以上的电流密度^[1, 4-6] 方可使沉积顺利进行, 因此, 沉积铬时温度必须控制在 50°C 以上.

3.3 pH 值对极化曲线的影响

在 50°C 的恒温浴中, 测量 pH 值为 2.1~2.5 条件下的析氢极化曲线, 得图 3. 由图可知, 相同电流密度下, pH 值升高, 极化曲线向负方向移动, 析氢电位变负, 不利于析氢. 这是由于随着 pH 值升高, 式(1)中第 2 项变大, 且溶液中的氢离子浓度减小, 本体溶液与电极表面形成的浓差梯度减小, 氢离子的扩散速度降低, 增大了浓差极化, 使式中过电位一项也变大, 析氢电位负移.

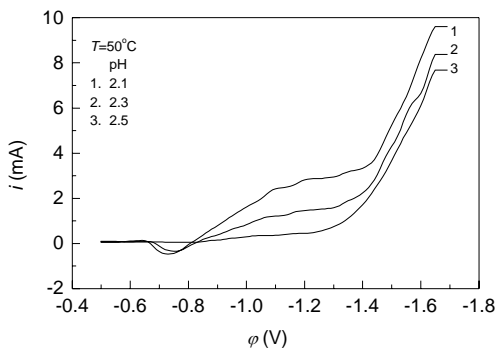


图 3 不同 pH 值时的极化曲线
Fig.3 The polarization curves at different pH values

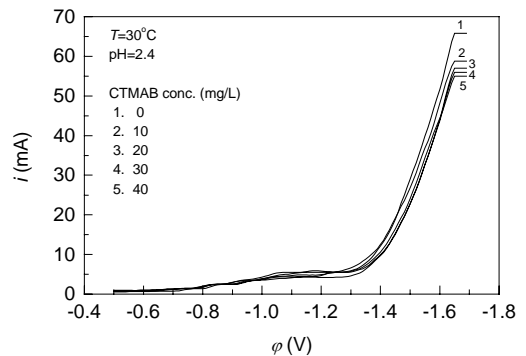


图 4 十六烷基三甲基溴化铵对析氢极化曲线的影响
Fig.4 Effect of CTMAB on hydrolysis polarization curves

3.4 添加剂对极化曲线的影响

向硫酸铵溶液中加入不同浓度的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB), 测量析氢极化曲线, 结果见图 4. 由图可知, 电极电位为 -1.0 V 之前, CTMAB 的加入对析氢极化曲线没有影响. 当电极电位超过 -1.0 V 后, 随添加量的增大, 析氢极化曲线开始向负方向移动. 加入量为 20~40 mg/L 的极化曲线基本重合, 表明该条件下 20 mg/L 的 CTMAB 在铬电极表面已达到饱和吸附.

CTMAB 是一种阳离子表面活性剂, 在 -1.0 V 时, 达到其在铬电极上的吸附电位, 开始在极板表面吸附. 由于 CTMAB 覆盖了铬电极表面的催化活性点, 可以阻止氢离子在极板上放电析出, 因此使析氢电位负移. 相同条件下, 分别以不含添加剂的铬铵钒电解液和含 20 mg/L CTMAB 的电解液进行电解铬操作, 前者的电流效率为 15.9%, 后者为 24.0%, 证明 CTMAB 在电解铬过程中确实起到了阻氢的作用.

3.5 不同温度下铬电极表面析氢电位、析氢过电位值

取电流密度为 10~20 A/dm² 间的 6 点, 由图 2 可得铬电极表面相对 SCE 的析氢电位值, 根据不同温度下的 SCE 电位^[7], 将铬电极表面析氢电位值转换为相对 NHE 的电位值, 见表 2.

表 2 pH=2.1 时不同温度、不同电流密度下的铬电极表面析氢电位
Table 2 The hydrogen-evolving potential at the surface of chromium electrode at different temperatures and current densities with pH=2.1 (V, NHE)

D_k (A/dm ²)	Temperature (°C)				
	30	35	45	50	55
10	-1.264	-1.244	-1.221	-0.969	-0.857
12	-1.294	-1.271	-1.248	-1.201	-0.948
14	-1.316	-1.292	-1.272	-1.237	-1.146
16	-1.339	-1.310	-1.297	-1.261	-1.228
18	-1.363	-1.331	-1.323	-1.288	-1.261
20	-1.384	-1.355	-1.344	-1.309	-1.288

氢离子在铬电极表面放电,实际铬电极相当一个氢电极. 有 $\varphi_H = \varphi_H^0 - (2.303RT/F)pH - \eta$, 通过三电极系统有 $\varphi_H = \varphi_{测} + \varphi_{甘汞}$, 连立上两式有 $\eta = -\varphi_{测} - \varphi_{甘汞} - 0.0001984T_pH$. 由此得到各电流密度下铬电极表面的析氢过电位值如表 3 所示.

表 3 pH=2.1 时不同温度、不同电流密度下铬电极的表面析氢过电位
Table 3 The hydrogen-evolving over-potential at the surface of chromium electrode at different temperatures and current densities with pH=2.1 (V)

D_k (A/dm ²)	Temperature (°C)				
	30	35	45	50	55
10	1.138	1.115	1.088	0.834	0.721
12	1.168	1.142	1.115	1.066	0.812
14	1.190	1.163	1.139	1.102	1.010
16	1.213	1.181	1.164	1.126	1.092
18	1.237	1.202	1.190	1.153	1.125
20	1.258	1.226	1.211	1.174	1.152

3.6 塔菲尔参数的测定

将各条极化曲线电流密度取对数作为横坐标, 对应的析氢过电位为纵坐标作图, 发现极化曲线中剧烈析氢的部分即大电流密度部分符合塔菲尔关系. 各温度下的塔菲尔关系的截距和斜率见表 4. 将所得各条直线进行叠加, 得图 5. 由图可见, 各条直线非常准确地通过一公共点(1.72, 1.35). 由塔菲尔公式 $\eta = a + b \lg i$, 将 $\lg i = 1.72$, $\eta = 1.35$ 代入, 可得 $b = (1.35 - a) / 1.72$, 由此可断定, 在硫酸盐体系中, 当 pH=2.1 时, 塔菲尔曲线均过 $\lg i$ 为 1.72、过电位为 1.35 这点, 且塔菲尔曲线的截距和斜率必满足 $b = (1.35 - a) / 1.72$ 的关系.

表 4 pH=2.1 时不同温度下硫酸盐体系中极化曲线的塔菲尔关系的斜率和截距
Table 4 The slope and intercept of polarization curve Tafel plots in sulfate solution at different temperatures with pH = 2.1

Temperature (°C)	30	35	45	50	55
Intercept (a)	0.8366	0.7725	0.6773	0.5123	0.4048
Slope (b)	0.3135	0.3486	0.4125	0.5088	0.5701

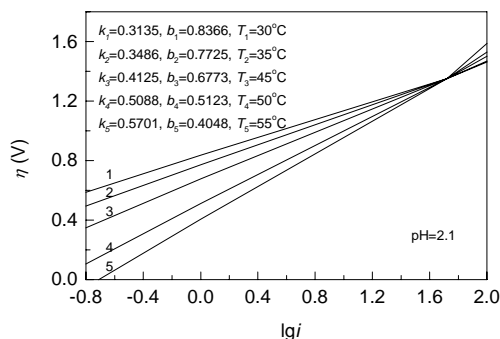


图 5 不同温度极化曲线塔菲尔关系
Fig.5 The Tafel relation of polarization curves at different temperatures

由表 4 可知, 铬电极表面析氢的 a 值在 0.5~0.9 范围内, 属于具有中等析氢过电位的金属, 这也说明了铬电沉积时析氢副反应严重的原因。

4 结论

(1) 电流密度越大析氢过电位越高。析氢极化曲线随温度的升高或 pH 值的降低而向正方向移动。低温时, 电流密度很低便达到剧烈析氢的电位, 而 50°C 时电流密度为 11.4 A/dm² 才开始剧烈析氢, 因此, 铬电沉积应在 50°C 以上的温度下进行。

(2) 十六烷基三甲基溴化铵使析氢电位变负, 有阻氢趋势, 但效果不明显, 应寻找更有效的阻氢剂。

(3) 所研究体系中, pH=2.1 时, 各温度下的塔菲尔曲线均过 $\lg i$ 为 1.72、过电位为 1.35 V 的公共点。即该条件下的塔菲尔关系中有 $b=(1.35-a)/1.72$, a 值范围表明氢很容易在铬电极上析出。

符号表:

A	电极面积 (dm ²)	C_{H^+}	溶液本体 H ⁺ 浓度 (mol/ml)	$C_{H^+, x=0}$	电极表面 H ⁺ 浓度 (mol/ml)
D_k	阴极电流密度 (A/dm ²)	F	法拉第常数 (C/mol)	i	电极反应速度 (mA)
m_0	物质传递系数 (cm/s)	n	反应电子数 (mol)	R	摩尔气体常数 [J/(mol·K)]
T	热力学温度 (K)	x	距阴极表面距离 (mm)	φ	测得的电极电位值 (V)
η	过电位 (V)				

参考文献:

- [1] Lloyd R R. Electrowinning of Chromium from Chromium-Alum Electrolyte, Metallurgy of Chromium and Its Alloys [M]. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956. 51-63.
- [2] 王铁汉. 再论我国金属铬生产与采用新工艺 [J]. 铁合金, 2000, (2): 40-43.
- [3] Vidal R, Arslan C, Duby P. Laboratory Scale Investigation of the Electro Winning of Chromium from Chrome-Alum Electrolyte [A]. Warren. EPD Congress [C]. Warrendale Pennsylvania: TMS (Minerals-Metals-Materials). 1994. 329-347.
- [4] Kuhn A T. Industrial Electrochemical Process [M]. New York: Elsevier Publishing Company, 1973. 188-189.
- [5] Carosella M C, Mettler J D. The First Commercial Plant for Electro winning of Chromium [J]. Metal Progress, 1956, (6): 51-57.
- [6] Arslan C, Duby P. The Anodic Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) in a Laboratory-scale Chromium Electro Winning Cell [J]. Hydrometallurgy, 1997, 46: 337-348.
- [7] 印永嘉. 物理化学简明手册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 227.

Hydrogen Evolution on the Surface of a Chromium Electrode at High Current Density

ZHANG Xiao-shun, JIANG Xiao-jun

(Anshan Institute of Iron & Steel Technology, Anshan, Liaoning 114002, China)

Abstract: At the high current density of 7.5~20 A/dm² for chromium electrowinning, the polarization curves of hydrogen evolution on a chromium electrode at the conditions of 30~55°C and pH=2.1~2.5 were obtained to explore the electrochemical process of hydrogen evolution at high current density. It was found that the potential of hydrogen evolution decreases with the increase of temperature and decrease of pH. The polarization curves are shifted toward more negative when adding (CH₃)₃NC₁₆H₃₃Br (CTMAB) in the sulfate solution. It is shown that the CTMAB can suppress hydrogen evolution moderately. When electrowinning chromium in the solution with 20 mg/L CTMAB, the current efficiency is increased by 8.1%. A series of data of over-potential on the chromium electrode at different temperatures with pH=2.1 was obtained. All the Tafel plots at different temperatures pass through a common point with the coordinate $\lg i$ equal to 1.72 and over-potential to 1.35 V.

Key words: chromium electrode; current density; hydrogen evolution; electrochemistry; anti-hydrogen evolution agent