

镁在DMF中电沉积机理的研究

张文智 徐达锋 吴锡尊*

(河北师范大学 化学系)

自本世纪初始,人们一直试图在非水体系中电沉积镁^[1-7],迄今尚未见到令人满意的报道。此外,有关镁在非水体系中,在固态电极上电沉积机理的研究工作也未见系统报道。本工作首先确证了在高氯酸镁的DMF溶液中、在光亮铂电极上能电沉积出金属镁。在此基础上初步研究了这一电沉积过程的动力学特征,提出了在该体系中镁电沉积的机理。

实验部分

1. 仪器 HB-104型信号发生器; HA-301、HA-501型恒电势仪; LZ-104型记录仪; DW-3型旋转盘-环电极装置。

2. 试剂 二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,使用前用活化后的 Δ A分子筛干燥三昼夜,用定量滤纸在干燥箱内过滤^[8,9],经气相色谱检测其中水份含量小于 10^{-5}g L^{-1} 。无水高氯酸镁为英国产MAR试剂。

3. 实验条件和方法 试剂的取用、处理及溶液配制等均在干燥箱内进行,电解池系统亦置于此箱中。箱内的水份通过(a)用变色硅胶干燥一昼夜;(b)用五氧化二磷干燥三昼夜;(c)用液氮冷冻除去微量残存的水份。另外,箱内始终充满干燥的氩气,每隔10分钟通入一次液氮,使箱内的微量水份保持凝聚态,以免进入研究体系。

由于所选用的溶液浓度比较大,而且该溶液的电导率与氯化钾水溶液(0.1mol L^{-1})的电导率相近,故体系中未加支持电解质。测试前研究溶液通严格干燥的高纯氮除氧。

研究电极为光亮铂盘电极(由读数显微镜读出面积为 0.1047cm^2)。测试前研究电极经常规法严格处理。以银-氯化银电极为参比,为防止氯化银见光分解使其严格避光。文中电势数据均相对该参比而言。测试温度: $291\pm 1\text{K}$ 。

结果与讨论

1. 控制电流电解所得电解产物的鉴定 在 $1\text{mol L}^{-1}\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 的DMF溶液中,以光亮铂片为阴、阳极,进行控制电流电解。电解完毕,取下沉积物,用无水乙醚清洗后置于真空干燥箱中烘干。然后用镁试剂检验,证明有镁存在。若用无水乙醚洗后,立即直接点

燃,发出镁燃烧所特有的光亮,证明电解沉积物为金属镁。

2. 基本动力学特征 高氯酸镁在DMF中的循环伏安曲线如图1。由图可见,在向阴极方向扫描的过程中,当电势比-1.5V更负时阴极电流迅速增加,这是由于金属镁析出所致。在向阳极方向扫描的过程中,在0V附近出现的一氧化峰是沉积在铂上的镁被氧化的响应,这与文献报道相符^[5]。由图1还明显可见,阴极方向与阳极方向扫描的响应曲线不相重合,而且阳极方向扫描时的极化作用较大, Harrison^[10]称此现象为负向“滞环”,认为这与晶核形成、晶体成长有关。在所研究的电势范围内无阴极极限电流出现,说明该电沉积过程主要受控于电化学步骤^[11, 12],在本工作的研究条件下镁的电沉积过程是不可逆的。

用旋转铂环-盘电极检测时,未检测到环电流,表明这一电沉积过程可能无中间体生成。因此可以认为 Mg^{2+} 直接转化为 Mg , 反应电子数为2^[5]。图2为不同转速下的阴极极化曲线,可以看出,在0.0~ -2.2V的电势范围内,电极旋转速度对极化曲线几乎无影响。这不仅表明在此电势范围内镁的电沉积是由电荷传递步骤控制,而且可以据此估算不同电势下的反应速率常数 k_c ^[13]。根据图2,取不同阴极极化电势(E_c)下所对应的电流,可以分别求出相应

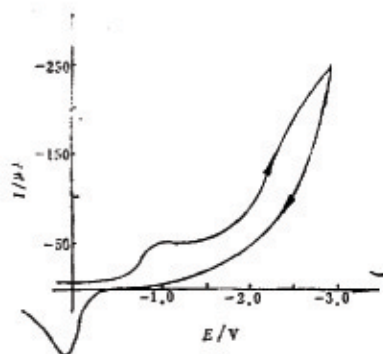


图1 $Mg(ClO_4)_2$ 在DMF溶液中的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammogram of magnesium perchlorate in DMF solution
 $c[Mg(ClO_4)_2], 4.648 \times 10^{-2}$
 $mol. L^{-1}, v, 200mVs^{-1}$.

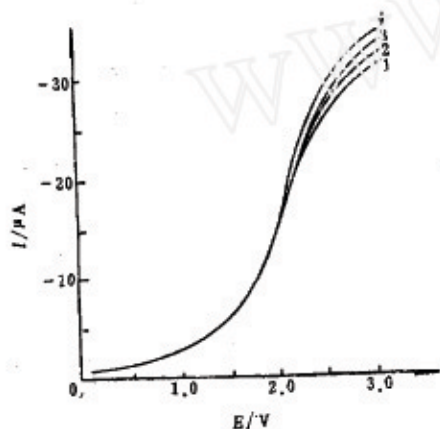


图2 不同转速时的阴极极化曲线

Fig.2 The cathodic polarization curves obtained by rotating disc electrode in solution $4.648 \times 10^{-2} mol L^{-1}$. Rotating speed of electrode, (1) 400, (2) 800, (3) 1000, (4) 2000 rpm, $v, 50mVs^{-1}$

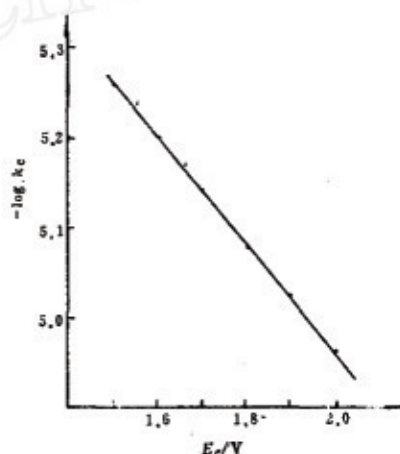


图3 $\log k_c \sim E_c$ 关系

Fig.3 Linear relationships between $\log k_c$ and E_c

的 k_c 值,然后绘出 $\log k_c \sim E_c$ 图,得一直线,如图3。沿图3中的直线外推至开路电势,求出开路条件下的反应速率常数值为 $6.92 \times 10^{-7} cm s^{-1}$ 。这一较低的速率常数是源于 Mg^{2+} 与DMF

有较强的溶剂化作用所致^[5]。

在相同的电极旋转速度下，改变体系中高氯酸镁的浓度测出一组极化曲线。取同一电势（-2.5 V）下的阴极电流绘出 $\log i \sim \log c$ 图得一斜率为 0.97 的直线，如图 4。表明镁电沉积过程中相对于 Mg^{2+} 的反应级数为 1。

根据上述有关反应级数、反应电子数以及该电沉积过程是不可逆的且有结晶成核步骤出现，对镁在高氯酸镁的 DMF 溶液中，在铂电极上的电沉积而言，可能具有如下反应机理：

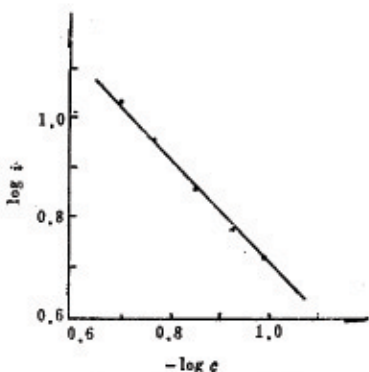
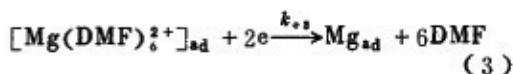
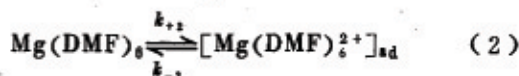
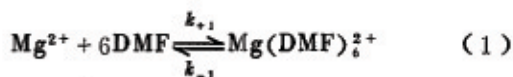


图 4 $\log i \sim \log c$ 关系
Fig.4 Linear relationships between $\log i$ and $\log c$.



因为体系中 $c_{Mg^{2+}} \ll c_{DMF}$ ，因此可以认为体系中 Mg^{2+} 全部溶剂化，故可以假设 $c_{Mg^{2+}(\text{总})} = c_{Mg(DMF)_6^{2+}}$ 。

对过程(2)而言，存在下列平衡关系

$$K_2 = \frac{k_{+2}}{k_{-2}} = \frac{\theta}{(1-\theta)c_{Mg^{2+}}}, \quad \text{则 } \theta = \frac{K_2 c_{Mg^{2+}}}{1 + K_2 c_{Mg^{2+}}} \quad (5)$$

其中 θ 为溶剂化的 Mg^{2+} 在电极表面吸附的覆盖度。过程(3)为不可逆电极过程，其动力学关系可以表示为：

$$i = nFAk_3\theta \exp(-anFE/RT) \quad (6)$$

将(5)式代入到(6)式中，然后再以对数形式表示，可以得到下列关系式：

$$\log i = \log(nFA) + \log\left(\frac{k_3 \cdot K_2 c_{Mg^{2+}}}{1 + K_2 c_{Mg^{2+}}}\right) - \frac{anF}{2.303RT} E \quad (7)$$

由(7)式，取 $\log i$ 对 $\log c_{Mg^{2+}}$ 的偏导数，则有关系式：

$$z_{Mg^{2+}} = \frac{\partial \log i}{\partial \log c_{Mg^{2+}}} = \frac{1}{1 + K_2 c_{Mg^{2+}}} \quad (8)$$

显然， $z_{Mg^{2+}} \ll 1$ 。因为在体系中 Mg^{2+} 是以 $Mg(DMF)_6^{2+}$ 的形式存在，其体积比较大，所以真正能够占据有效吸附位的粒子数目是较小的，即可以认为 $\theta \ll 1$ 。因此，(5)式中存在下列关系

$$\frac{\theta}{1-\theta} \ll 1, \quad K_2 c_{Mg^{2+}} \ll 1 \quad (9)$$

这样，由(8)式可知 $z_{Mg^{2+}} \approx 1$ ，与实验测试结果一致。

综上所述镁的电沉积过程是不可逆的，且有结晶成核步骤出现。该过程的反应速率常数的数量级为 $10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ ，对 Mg^{2+} 而言，反应级数为 1。

参 考 文 献

- [1] Brenner, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 103, 652.
- [2] Connor, J.H. et al, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, 104, 38.
- [3] Hills, G.J., Peter, L.M., *J. Electroanal. Chem.*, 1974, 50, 175.
- [4] Peled, E., Straze, H., *J. Electrochem. Soc.*, 1977, 124, 1030.
- [5] Brown, O.R., McIntyre, R., *Electrochim. Acta*, 1985, 30, 627.
- [6] Genders, J.D., Pletcher, D., *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 199, 93.
- [7] Popova, S.S., Tseluikina, G.V., *Elektrokhimiya*, 1985, 21, 161.
- [8] Chamhan, B.G. et al, *J. Phys. Chem.*, 1977, 81, 1476.
- [9] Floria, J.A. et al, *Anal. Chem.*, 1964, 36, 2053.
- [10] Harrison, J.A., Thompson, J., *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 40, 113.
- [11] Anson, J. 讲授, 黄慰曾等编译《电化学和电分析化学》北京大学出版社, 1983.
- [12] Bard, A.J., "Electrochemical Methods Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [13] Biallozor, S. et al, *Electrochim. Acta*, 1984, 29, 233.

STUDIES ON THE MECHANISM OF Mg ELECTRODEPOSITION IN DMF

Zhang Wenzhi Xu Dafeng Wu Xizun*

(Department of Chemistry, Hebei Teacher's University)

ABSTRACT

The characteristics of Mg electrodeposition on Pt in DMF have been investigated by means of cyclic voltammetry and rotating ring-disk electrode technique. The current-potential curves of Mg electrodeposition indicate that this electro deposition process is irreversible. The order of reaction for Mg^{2+} was found to be unity. A rate constant k of $10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$ was obtained for this electrodeposition process.