

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

羧酸盐尿素体系中三价铬电沉积机理

马立文¹ 陈白珍^{1,*} 何新快²¹中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083; ²湖南工业大学包装与印刷学院, 湖南 株洲 412008

摘要: 采用循环伏安法、线性扫描法及交流阻抗技术研究了羧酸盐尿素体系 Cr³⁺电沉积机理. 结果表明, 该体系中 Cr³⁺电沉积有前置反应存在, Cr³⁺放电分两步进行, 分别得 1 个电子和 2 个电子, 均不可逆; 且第一步放电步骤是速率控制步骤. 由机理推导的电极反应动力学方程, 计算了电化学反应级数、Tafel 斜率、表观传递系数的理论值, 其与实验值相吻合.

关键词: 三价铬; 羧酸盐; 尿素; 机理; 动力学方程

中图分类号: O646

Mechanism of Cr(III) Electrodeposition in Carboxylic Acid Salt-Urea System

MA Li-Wen¹ CHEN Bai-Zhen^{1,*} HE Xin-Kuai²¹School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;²School of Packaging and Printing, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412008, Hunan Province, P. R. China)

Abstract: Cyclic voltammetry, steady polarization, and alternating current impedance were used to study the mechanism of Cr(III) electrodeposition in carboxylic acid salt-urea system. The results indicated that the trivalent chromium ion got three electrons by two steps in which one electron was got firstly and two secondly. The two steps were all nonreversible reductions with chemical transformation. The kinetic parameters, such as reaction orders, Tafel slopes, and apparent transfer coefficients calculated from the theoretical kinetics equation were agreed well with the experimentally measured ones.

Key Words: Trivalent chromium; Carboxylic acid salt; Urea; Mechanism; Kinetics equation

三价铬电沉积金属铬及铬合金工艺因具有低毒性、低能耗等优点而得到广泛应用. 三价铬电沉积机理的研究具有重要的理论和实际价值, 从而得到许多研究者的关注. Potter 等^[1]和 Fawett 等^[2]分别对三价铬在熔盐和非水溶液中的电化学还原过程进行了研究, 提出了相应的机理. 对于水溶液, Sarnaik 等^[3]指出, 在不同的介质中, 三价铬的电化学反应机理不同. 此后, Hsieh 等^[4]研究了三价铬在 NCS-体系中的沉积过程, 指出总反应分为三个一级反应, 且第一步不可逆, 第二和第三步皆为准可逆. 循环伏安法被广

泛运用于确定铬电沉积的电子传递系数和反应步骤^[4-7], 同时有人运用 Tafel 斜率求解了铬电沉积的动力学参数^[8,9]. 此外, 王先友^[10]、Song^[11]和邓姝皓^[12]较详细地研究了不同体系中的电沉积机理, 得到了许多有价值的结论. 本文采用循环伏安法、线性扫描技术和交流阻抗法等电化学方法系统研究了羧酸盐尿素体系中三价铬的放电机理, 提出反应模型, 求解反应动力学参数, 并与实测的参数进行对比, 获得了其机理模型. 模型对优化该体系下的工艺条件和进一步研究其他相似体系的三价铬工艺

Received: March 5, 2007; Revised: June 20, 2007; Published on Web: August 28, 2007.

*Corresponding author. Email: yhschen@mail.csu.edu.cn; Tel: +86731-8877352.

湖南省自然科学基金(06JJ50163)和湖南省教育厅科学研究项目(06C259)资助

具有一定的指导意义.

1 实验

实验电解液组成为 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (柠檬酸三钠), $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (尿素), $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$, $0.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $1.125 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$. 以上试剂均为分析纯.

实验采用三电极体系, 以 1.5 cm^2 大面积铂为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铜 ($\phi 0.24 \text{ mm}$, 纯度 > 99.9%) 为工作电极. 采用带有砂芯玻璃隔膜的 H 型电解槽, 并采用带有 Luggin 毛细管的盐桥以消除不同溶液间的液体接界电位. 工作电极实验前用金相砂纸抛光打磨, 用乙醇、丙酮清洗, 稀盐酸活化, 再用蒸馏水洗涤. 实验前对溶液通 15 min 氮气以除去溶解氧. 电解液采用分析纯试剂和蒸馏水配制, 并用 10% HCl 或 10% NaOH 调节溶液 pH, 控制 pH=2. 实验过程控制温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

采用循环伏安法、线性扫描法和交流阻抗法研究 Cr^{3+} 的阴极还原机理. 电化学测试均在上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 电化学工作站上进行.

2 结果与讨论

2.1 Cr^{3+} 还原的循环伏安曲线

图 1 是 Cr^{3+} 在不同扫描速率下还原的循环伏安曲线. 从图中可以看出, 在 -1.0 V 和 -1.2 V 附近, Cr^{3+} 放电出现两个还原峰, 放电峰电流之比约 1:3, 且无回扫峰, 说明 Cr^{3+} 电沉积分两步进行, 第一步得 1 个电子, 第二步得 2 个电子, 两步均属不可逆过程.

2.2 Cr^{3+} 两步放电的稳态极化曲线分析

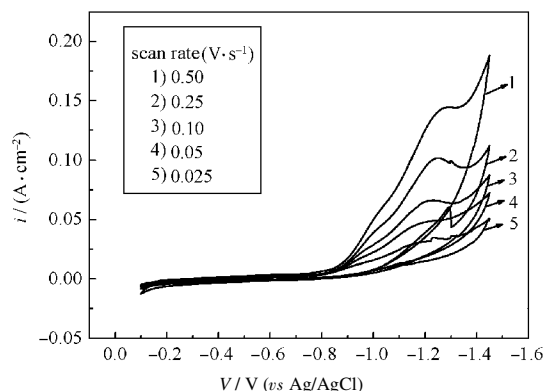


图 1 Cr^{3+} 还原的循环伏安曲线

Fig.1 Cyclic voltammetry curves for Cr^{3+} cathodic reduction

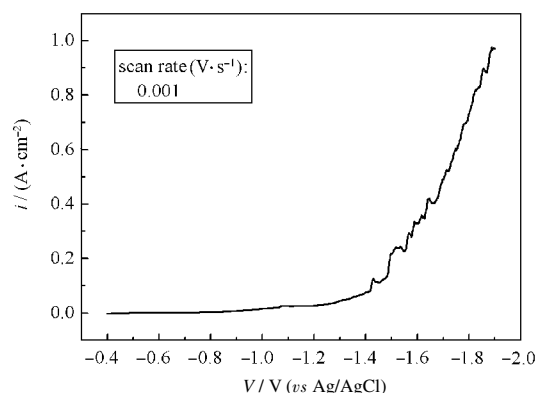


图 2 Cr^{3+} 还原的稳态极化曲线

Fig.2 Steady polarization curve for Cr^{3+} cathodic reduction

为进一步研究铜电极上 Cr^{3+} 的还原过程, 采用 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 线性慢扫描测量稳态极化曲线, 结果如图 2 所示. 可以看出, 当电压高于 -1.06 V 时, 电流开始缓慢上升, 表明出现 Cr^{3+} 的还原反应, 但实验中观察到, 铜电极上并未出现镀层, 说明此时的还原反应为 $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$; 当电压为 $-1.06 - -1.5 \text{ V}$, 电流继续增大, 且与前面的电流增大趋势不同, 说明发生了新的还原反应, 此时电极上出现蓝色亮膜, 表明铬已经沉积到了铜电极上, 对应反应为 $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$; 当电压接近 -1.5 V 时, 电流急剧增大, 说明出现了较剧烈的析氢反应.

2.3 Cr^{3+} 还原的交流阻抗研究

图 3 是不同电位下 Cr^{3+} 阴极还原的交流阻抗复数平面图. 从图中可以看出, 在 $-1.4 - -1.7 \text{ V}$ 范围内, Cr^{3+} 阴极还原的阻抗图谱出现了明显的两个半圆, 且随着电位的负移, 两个半圆的直径都减小. 结合阳离子阴极还原两步放电模型的复数平面图的分

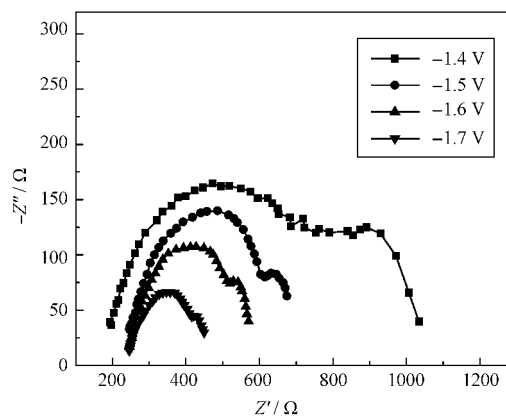


图 3 Cr^{3+} 电沉积的交流阻抗图

Fig.3 Alternating current impedance curves for Cr^{3+} cathodic reduction

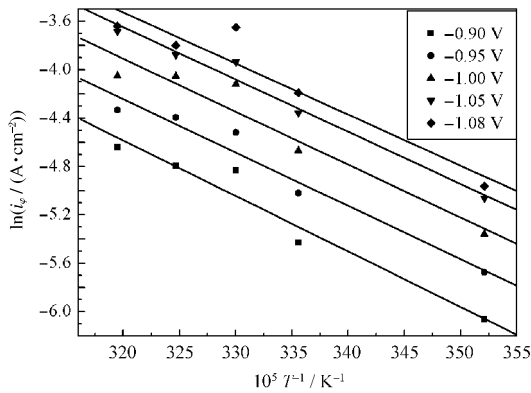


图 4 Cr³⁺阴极极化曲线 $\ln i_c - T^{-1}$ 线性图

Fig.4 $\ln i_c - T^{-1}$ curves of steady polarization for Cr³⁺ cathodic reduction

析^[3]可知,还原过程受电化学反应控制,且有电活性物质吸附,吸附对第二步反应的影响更大.研究结果还表明,电位高于-1.4 V时,由于在实验体系中含有多种配合剂,反应阻抗很大,吸附半圆不明显;电位低于-1.7 V时,析氢反应剧烈,干扰 Cr³⁺阴极反应,使阻抗复数平面图不能准确反映 Cr³⁺还原的特点.

2.4 Cr³⁺还原活化能的测定

在不同温度下测定了 Cr³⁺还原的稳态极化曲线,由同一电位的电流密度对数值与相应温度倒数 ($\ln i_c - T^{-1}$)的线性关系(图 4)可求出第一步和第二步放电电位附近 Cr³⁺还原的表观活化能,其结果如表 1 所示.由表 1 可知,溶液中 Cr³⁺两步放电的表观活化能均大于 35 kJ · mol⁻¹,这可以辅助说明电极反应由电化学反应步骤控制.

2.5 Cr³⁺还原电极反应动力学参数的测定

2.5.1 表观传递系数的测定

在扫描速率为 1 mV · s⁻¹ 时分别测定 Cr³⁺阴极沉积和 Cr 阳极溶解的稳态极化曲线,并由此作电极过电位 η 与电流密度的半对数关系曲线,即 Tafel 直线,分别见图 5 和图 6 所示.由图 5 可以得到,阴极 Tafel 斜率 $b_c = B = -0.1206$,阴极表观传递系数 $\vec{\alpha} = 0.499$,交换电流密度 $i_0 = 4.03 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.由图 6 可以得到,阳极 Tafel 斜率 $b_a = B = 0.0234$,阳极表观传

表 1 不同沉积电位下 Cr³⁺阴极还原的活化能

Table 1 Active energies for Cr³⁺ cathodic reduction at different potentials

Potential range	V/V	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\bar{E}_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	-0.90	38.16	
from first step	-0.95	36.60	
to second step	-1.00	36.38	36.41
(-0.90 V - -1.08 V)	-1.05	35.87	
	-1.08	35.06	

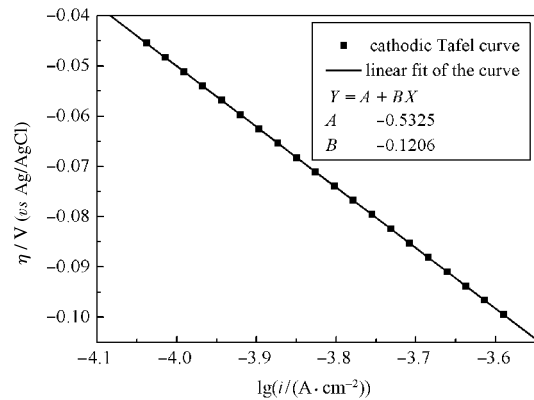


图 5 Cr³⁺还原阴极 Tafel 直线

Fig.5 Tafel curve for Cr³⁺ cathodic reduction scan rate: 1 mV · s⁻¹

递系数 $\vec{\alpha} = 2.574$.由阴极、阳极的表观传递系数,可计算控制步骤计量数 $\nu = \frac{n}{\vec{\alpha} + \alpha} = \frac{3}{0.499 + 2.574} \approx 1$.其中 n 为阴极反应总的得电子数.

2.5.2 反应级数的测定

电极反应级数定义为

$$\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg a_j} \right)_{\varphi, T, a_{k \neq j}} = Z_{j, a_j} \quad (1)$$

式中, i 为电流密度, a_j 为 j 物种的活度, φ 为电极电位, T 为温度, Z_j, a_j 为 j 物种的电极反应级数, $a_{k \neq j}$ 为除 j 以外的其他物种的活度.本实验体系 Cr³⁺浓度较低,可以看作稀溶液,活度系数近似为 1,故可采用浓度代替活度进行测量.

在 30 °C 时,改变电解液中 Cr³⁺的浓度,分别测定 Cr³⁺还原的阴极极化曲线和 Cr 溶解的阳极极化曲线(扫描速率为 1 mV · s⁻¹),并作 $\lg i_c - \lg a_{\text{Cr}^{3+}}$ 关系图和 $\lg i_a - \lg a_{\text{Cr}^{3+}}$ 关系图,分别见图 7 和图 8 所示.由两图直线斜率可分别得到 Cr³⁺阴极反应级数 $Z_{\text{Cr}^{3+}, c} = B =$

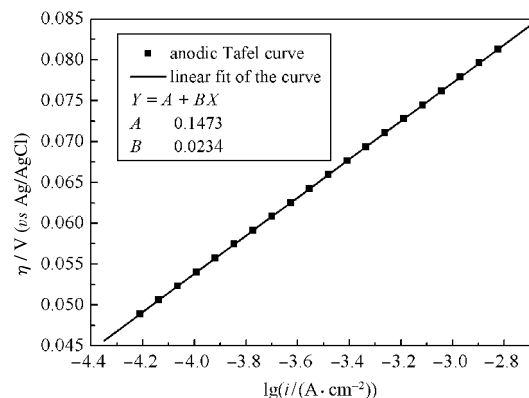


图 6 Cr 溶解阳极 Tafel 直线

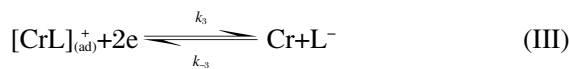
Fig.6 Tafel curve for Cr anodic oxidation scan rate: 1 mV · s⁻¹

1.06051 ≈ 1, 阳极反应级数 $Z_{Cr,a}=B=0.09081 \approx 0$.

3 Cr³⁺还原电极反应动力学方程理论推导

Cr³⁺在含 Cl⁻水溶液中的存在形式为[Cr(H₂O)₆]³⁺、[Cr(H₂O)₅(OH)]²⁺、[Cr(H₂O)₅Cl]²⁺、[(H₂O)₄Cr(HO)(OH)Cr(H₂O)]⁺、[(H₂O)₅Cr(OH)Cr(H₂O)₅]³⁺, 其中[Cr(H₂O)₅Cl]²⁺广泛存在且具有电活性^[14]. 当溶液中含配合剂 M 时, H₂O、Cl⁻、OH⁻可被取代形成含配体 M 的各种配合离子, 其中[Cr(H₂O)₅M]²⁺数量最多且更易放电.

本研究体系有尿素和多种羧酸盐共同存在, 因此多种配合效应共同作用, 为方便讨论, 把各配合剂的综合效应看作一种配合剂, 设为 L, 而金属配合离子在失去第一个电子的反应之前很可能存在结构改变, 以利于放电^[15]. 根据前面的研究, 提出以下放电机理:



其中, 步骤(I)为前置反应, 假设步骤(II)为控制步骤, [CrL]⁺是以吸附态形式存在的电活性中间产物. 步骤(I)、(III)在此处近似看作平衡态. 设 C 为 [Cr(H₂O)₅L]²⁺ 的浓度, C₁ 为 [CrL]²⁺ 的浓度, C_L 为配合剂浓度, θ 为 [CrL]⁺在电极表面的覆盖度, 对于平衡步骤(I)有:

$$k_1 C = k_{-1} C_1 C_{\text{H}_2\text{O}}^5 \quad (2)$$

其中 C_{H₂O} = 1, 设 K₁ = k₁/k₋₁, 则有

$$C_1 = K_1 C \quad (3)$$

对于平衡步骤(III)有:

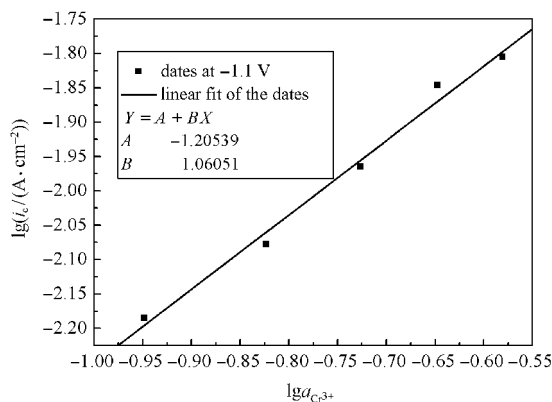


图 7 Cr³⁺阴极还原 $\lg i_c - \lg a_{\text{Cr}^{3+}}$ 关系图

Fig.7 $\lg i_c - \lg a_{\text{Cr}^{3+}}$ curve for Cr³⁺ cathodic reduction

$$2Fk_3\theta \exp\left(\frac{-2\alpha_2 F\phi}{RT}\right) =$$

$$2Fk_{-3}(1-\theta)C_L - C_C \exp\left(\frac{2\beta_2 F\phi}{RT}\right) \quad (4)$$

其中, F 为法拉第常数, α₂ 和 β₂ 分别为反应(III)的正向和逆向传递系数, C_C = 1, 设 $K_{-3} = \frac{k_{-3}}{k_3}$, 则有

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{-3} C_L \exp\left(\frac{2F\phi}{RT}\right) \quad (5)$$

设 θ 很小, 1 - θ ≈ 1, 则 $\theta = K_{-3} C_L \exp\left(\frac{2F\phi}{RT}\right)$ (6)

由控制步骤(II)得电极反应总电流:

$$i = 3Fk_2(1-\theta)C_1 \exp\left(\frac{-\alpha_1 F\phi}{RT}\right) - 3Fk_{-2}\theta \exp\left(\frac{\beta_1 F\phi}{RT}\right) \quad (7)$$

其中, α₁ 和 β₁ 分别为反应(II)的正向和逆向传递系数, 将(3)和(6)式代入(7)式得:

$$i = 3Fk_2 K_1 C \exp\left(\frac{-\alpha_1 F\phi}{RT}\right) - 3Fk_{-2} K_{-3} C_L \exp\left(\frac{(2+\beta_1)F\phi}{RT}\right) \quad (8)$$

(8)式即为 Cr³⁺在羧酸盐尿素体系中的电极反应动力学方程.

1) 当阴极极化足够大, 阳极电流可以忽略, 阴极电流可以近似地表示为

$$i_c = 3Fk_2 K_1 C \exp\left(\frac{-\alpha_1 F\phi}{RT}\right) \quad (9)$$

因此, 阴极过程的反应级数为 $\left(\frac{\partial \lg i_c}{\partial \lg C}\right)_{\phi, T} = 1$, 阴极的

Tafel 斜率为 $\left(\frac{\partial \Delta\phi}{\partial \lg i_c}\right)_{CT} = \frac{2.303RT}{-\alpha_1 F} = -0.1202$ (设 α₁ =

0.5, T = 303 K), 阴极反应的表现传递系数 $\vec{\alpha} = \alpha_1 = 0.5$.

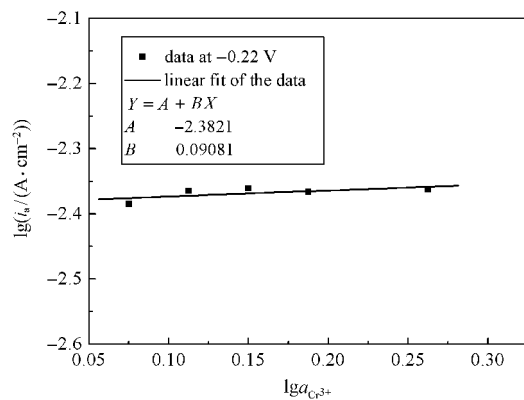


图 8 Cr 阳极氧化 $\lg i_a - \lg a_{\text{Cr}^{3+}}$ 关系图

Fig.8 $\lg i_a - \lg a_{\text{Cr}^{3+}}$ curve for Cr anodic oxidation

表 2 阴极、阳极反应级数、Tafel 斜率、表观传递系数理论值与实验值的比较

Table 2 Comparison between the theoretical values and experimental values on reaction orders, Tafel slopes, and apparent transfer coefficients

	Cathodic reaction order	b_c	$\vec{\alpha}$	Anodic reaction order	b_a	$\overleftarrow{\alpha}$
theoretical values	1	-0.1202	0.5	0	0.024	2.5
experimental values	1	-0.1206	0.499	0	0.0234	2.574

b_c : cathodic Tafel slope; b_a : anodic Tafel slope; $\vec{\alpha}$: cathodic apparent transfer coefficient; $\overleftarrow{\alpha}$: anodic apparent transfer coefficient

2) 当阳极极化足够大时, 阴极电流可以忽略, 阳极电流可以近似地表示为

$$i_a = 3Fk_2K_3C_{L^-} \exp\left(\frac{(2+\beta_1)F\varphi}{RT}\right) \quad (10)$$

可以看出, Cr^{3+} 阳极过程的反应级数为 $\left(\frac{\partial \lg i}{\partial \lg C}\right)_{\varphi, T} = 0$

阳极的 Tafel 斜率为 $\left(\frac{\partial \Delta \varphi}{\partial \lg i}\right)_{CT} = \frac{2.303RT}{(2+\beta_1)F} = 0.024$ (设 $\beta_1 = 0.5$, $T = 303 \text{ K}$), 阳极反应的表观传递系数 $\vec{\alpha} = 2 + \beta_1 = 2.5$.

表 2 列出了由假设的电化学反应机理得到的电化学反应级数、Tafel 斜率、表观传递系数和实验测定结果. 由表可知, 理论值与实验值基本一致, 说明假设的反应机理是正确的.

4 利用表观传递系数论证控制步骤

由多电子反应机理的电化学动力学方程可知^[5]:

$$\vec{\alpha} = \frac{n'}{\nu} + \alpha n_d \quad (11)$$

$$\overleftarrow{\alpha} = \frac{n''}{\nu} + (1 - \alpha)n_d \quad (12)$$

其中, n_d 为控制步骤反应电子数; n' 为控制步骤之前的电子转移数; n'' 为控制步骤之后的电子转移数; α 为控制步骤的传递系数; ν 为控制步骤计量数. 根据假设机理, 设 $\alpha = 0.5$, 可由上述方程计算阴极和阳极反应的表观传递系数, 从而论证反应机理.

若步骤(II)是速率控制步骤, $n_d = 1$, $n' = 0$, $n'' = 2$, $\nu = 1$, 则 $\vec{\alpha} = 0.5$, $\overleftarrow{\alpha} = 2.5$, 与实际测定的 $\vec{\alpha} = 0.499$, $\overleftarrow{\alpha} = 2.574$ 相符.

若步骤(III)是速率控制步骤, $n_d = 2$, $n' = 1$, $n'' = 0$, $\nu = 1$, 则 $\vec{\alpha} = 2$, $\overleftarrow{\alpha} = 1$, 与实际测量值不符. 故研究体系的多电子反应的速率控制步骤应是步骤(II).

5 结论

1) 采用循环伏安法、稳态极化曲线和交流阻抗法研究表明, Cr^{3+} 阴极放电分两步进行, 分别得 1 个电子和 2 个电子, 两步均不可逆; Cr^{3+} 电沉积过程存

在电活性中间体在电极表面的吸附, 且电沉积过程主要受电化学反应控制; 并测得阴极 Tafel 斜率 $b_c = -0.1206$, $\vec{\alpha} = 0.499$, $i_0 = 4.03 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; 阳极 Tafel 斜率 $b_a = 0.0234$, $\overleftarrow{\alpha} = 2.574$, $\nu = 1$; Cr^{3+} 的阴极反应级数为 1, 阳极反应级数为 0.

2) 理论推导了羧酸盐尿素体系中, Cr^{3+} 配离子阴极反应机理, 得到电极反应动力学方程, 并计算得到反应级数、Tafel 斜率、表观传递系数的理论值, 其与实验测定的结果基本一致.

References

- Potter, R. J.; Schiffrin, D. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, **133**(3): 547
- Fawett, W. R.; Markusova, K. J. *Interfacial Electrochem.*, **1989**, **270**(1-2): 119
- Sarnaik, K. M. *J. Electrochem. Soc. India*, **1989**, **38**(4): 283
- Hsieh, A. K.; Ee, Y. H.; Chen, K. N. *J. Metal Finishing*, **1993**, **91**(4): 53
- Kveta, M. O. *J. Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1991**, **308**(12): 203
- Drela, I.; Szykarczuk, J.; Kubiicki, J. *J. Electrochemistry*, **1988**, **33**(4): 589
- Bimaghra, I.; Crousier, J. *J. Materials Chemistry and Physics*, **1989**, **21**: 109
- He, X. Z.; Gong, Z. Q.; Jiang, H. Y. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, **2000**, **10**(1): 95 [何湘柱, 龚竹青, 蒋汉瀛. 中国有色金属学报, **2000**, **10**(1): 95]
- Howarth, J. N.; Pletcher, D. *J. Appl. Electrochem.*, **1988**, **18**: 644
- Wang, X. Y. Ph. D. Dissertation. Changsha: Midsouth Technical University, 1996 [王先友. 博士学位论文. 长沙: 中南工业大学, 1996]
- Song, Y. B. Ph. D. Dissertation. Canada: Clarkson University, 2000
- Deng, S. H. Ph. D. Dissertation. Changsha: Central South University, 2003 [邓姝皓. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 2003]
- Wang, Y. Y. Ph. D. Dissertation. Changsha: Central South University, 2002 [王云燕. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 2002]
- Song, Y. B.; Chin, D. T. *Electrochimica Acta*, **2002**, **48**(4): 349
- Zhou, S. M. The principles and research methods of metal electrodeposition. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 124 [周绍民. 金属电沉积: 原理与研究方法. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 124]