

· 研究简报 ·

## 某些离子对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 阳极形成过程的影响<sup>①</sup>

金世雄\* 周志刚 王 岚

(南开大学化学系, 天津 300071)

$\text{Cr}(\text{III})$  阳极氧化为  $\text{Cr}(\text{VI})$  是工业制取铬酸及其盐类的主要方法, 也是从含铬工业废水中回收  $\text{Cr}(\text{VI})$  的主要途径. 文献<sup>[1]</sup>曾表明,  $\text{Cr}(\text{III})$  的阳极氧化, 在 Pt 电极上是通过 OH 基; 而在  $\text{PbO}_2$  电极上是通过 O 基氧化的. OH 和 O 又同时是  $\text{O}_2$  析出的中间基. 我们曾对其它阳离子的阳极氧化(如  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$  等)进行研究, 亦表明此类阳离子的阳极氧化具有类似的规律性<sup>[2~4]</sup>. 本文主要采用气体电量计法分解极化曲线, 分别研究了各种离子对 Pt 电极和  $\text{PbO}_2$  电极上并行进行的  $\text{O}_2$  析出和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  阳极形成过程的影响, 阐明电解液中添加某些离子致使电流效率发生变化的原因, 并揭示离子作用的规律.

### 1 实验方法

实验试剂:  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MgSO}_4$  等均为 AR 级. 溶液由二次蒸馏水配制.  $\text{PbO}_2$  电极系以 Pt 丝为载体, 制备方法同文献<sup>[5]</sup>. 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 采用双盐桥(即实验的电解液盐桥和饱和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  盐桥)使试验电极与参比电极相连. 试验温度 25 °C.

实验装置如文献<sup>[3]</sup>. 实验时串联了一专收集  $\text{O}_2$  的气体库仑计. 电解槽和库仑计的阳极均安装在各自的小玻璃罩内, 罩上方连接一带刻度的 5 ml 量气管. 测量时将溶液吸至上方, 利用排液集气法收集氧气. 在每一给定的总电流下, 记录电极达到稳定时的电位值  $\varphi$ , 同时记录电解槽和库仑计显示的阳极析氧速度. 两者的析氧速度比即该总电流下  $\text{O}_2$  的电流效率( $R_1$ ). 根据电极表观面积(Pt: 1.55  $\text{cm}^2$ ;  $\text{PbO}_2$ : 0.87  $\text{cm}^2$ ), 可分别计算 Pt 电解槽和  $\text{PbO}_2$  电解槽阳极析  $\text{O}_2$  电流密度( $i_1$ )、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  阳极形成电流密度( $i_2$ )和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  阳极形成电流效率( $R_2$ ). 通过一系列总电流下上述各参数的测定即可得出  $\varphi \sim \lg i_2$  的稳态动力学数据.

### 2 结果与讨论

图1示出在 0.1 mol/L  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 0.25$  mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中 Pt 电极(虚线)和  $\text{PbO}_2$  电极(实线)上  $\varphi \sim \lg i_1$  和  $\varphi \sim \lg i_2$  变化关系. 在 1.9 V 前, 氧和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  极化曲线的 Tafel 斜率分别接近于  $2.303 RT/\beta F$  和  $2 \times 2.303 RT/\beta F$  ( $\beta \approx 0.5$ ). 电位高于 1.9 V 时, 相应于  $\text{O}_2$  析出的极化曲线发生

① 本文 1994-08-20 收到, 1994-09-20 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

电位“突跃”,而Cr(VI)形成的极化曲线也出现电位随电流密度跃升现象.在同一电流密度下PbO<sub>2</sub>电极上Cr(VI)形成过电位较之Pt上约低0.45~0.60 V,表示PbO<sub>2</sub>对Cr(VI)的形成具有较高的催化活性.而对氧过电位则两者相差不大.在同一溶液组成下,此两电极的 $R_2$ 均随电流密度增加而下降.例如,对上述组成,当电流密度由 $1 \times 10^{-3}$ 升至 $5 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>: Pt上 $R_2$ 由88.1%降至5.8%;PbO<sub>2</sub>上由100%降至57.7%.

图2示出,于图1所指溶液中添加0.5 mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时对O<sub>2</sub>和Cr(VI)极化曲线的影响.由图可见,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的加入使Pt电极上Cr(VI)的形成和O<sub>2</sub>的析出减慢.而从 $R_2$ 的降低( $5 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>下, $R_2$ 由28.4%降至6.2%).可见K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对Cr(VI)的阻滞作用大于对O<sub>2</sub>的阻滞作用.相反,在PbO<sub>2</sub>电极上,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>对Cr(VI)的形成有明显的加速作用, $R_2$ 提高( $5 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>下, $R_2$ 由96.1%升至100%).但对O<sub>2</sub>的影响却不大.K<sup>+</sup>离子在PbO<sub>2</sub>电极上所表现出的特殊性可能与K<sup>+</sup>离子在PbO<sub>2</sub>界面的吸附,有利于形成除O<sub>ad</sub>以外的其它形式的活性氧基团(如O<sub>2</sub><sup>2-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>和O<sub>3</sub><sup>-</sup>等)<sup>[6]</sup>有关.由于它们在PbO<sub>2</sub>界面吸附氧层中的存在,将会加速Cr(III)阳极氧化为Cr(VI)的过程,即 $R_2$ 提高.

此外,我们还研究了在0.1 mol/L Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>溶液中分别添加0.5, 1, 2, 3, 4, 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 1 mol/L Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, KF和 $2.5 \times 10^{-2}$  mol/L Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等电解质的影响.探讨上述电解质(或离子)对 $i_1$ 、 $i_2$ 及 $R_2$ 的影响,现将有关结果归纳如下.

## 2.1 [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]的影响

Pt电极上随着[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]的增加,使 $i_1$ 和 $i_2$ 均减小.这是由于水分子活度随[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

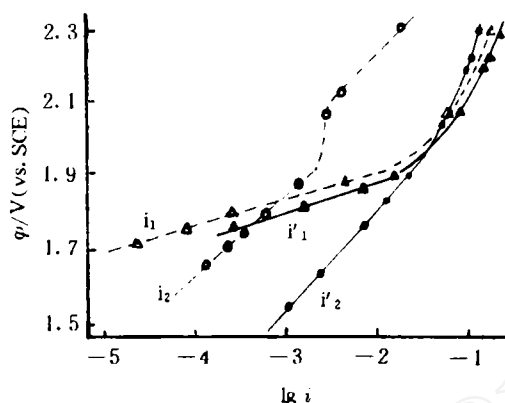


图1 在0.1 mol/L Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+0.25 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中O<sub>2</sub>和Cr(VI)的极化曲线  
温度: 25°C; ----Pt; ----PbO<sub>2</sub>

Fig. 1 The partial polarization curves of O<sub>2</sub> ( $i_1$ ) and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ( $i_2$ ) formation processes at Pt and PbO<sub>2</sub> anodes in 0.1 mol/L Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+0.25 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

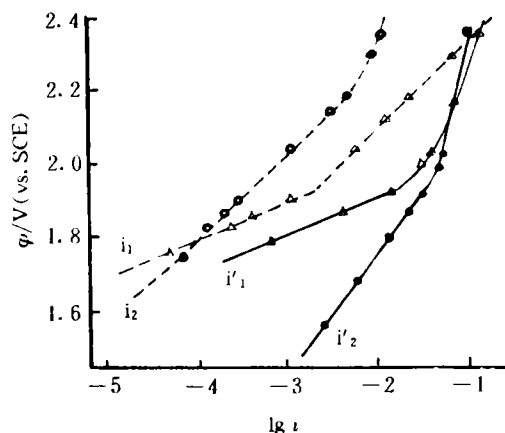


图2 在0.1 mol/L Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+0.25 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中O<sub>2</sub>和Cr(VI)的极化曲线  
温度: 25°C; ----Pt; ----PbO<sub>2</sub>

Fig. 2 The effect of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the partial polarization curves of O<sub>2</sub> ( $i_1$ ) and Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> ( $i_2$ ) formation processes at Pt or PbO<sub>2</sub> anodes in 0.1 mol/L Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+0.25 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5 mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

增加而减小所致. 水分子放电产生的中间基 $\text{OH}_{ad}$ 减少, 将导致 $\text{O}_2$ 和 $\text{Cr(VI)}$ 形成速率减小<sup>[1]</sup>. 但由于对 $\text{Cr(VI)}$ 形成的阻滞作用大于对 $\text{O}_2$ 的阻滞作用, 因而 $R_2$ 降低. 在 $\text{PbO}_2$ 电极上, 当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 增加时,  $i_1$ 和 $i_2$ 减小速度较慢,  $R_2$ 下降幅度亦较小. 例如, 在 $1 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ 下, 当 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 由0.25增至4 mol/L时, Pt上,  $R_2$ 由88.1%下降至32.3%;  $\text{PbO}_2$ 上,  $R_2$ 由100%下降至95.6%.

## 2.2 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 $\text{MgSO}_4$ 的影响

这些电解质除 $\text{Li}^+$ 使 $i_1$ 加速外, 其余均使Pt电极上 $i_1$ 、 $i_2$ 减慢,  $R_2$ 同时下降. 在1.9 V以下, Pt电极上氧过电位的增加顺序是 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$ ; 在1.9 V以上, 则为 $\text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Mg}^{2+}$ . 对 $\text{PbO}_2$ 电极, 上述差别较小, 其 $R_2$ 下降幅度亦较小.

## 2.3 KF的影响

在Pt电极低电流密度下,  $\text{F}^-$ 离子使 $i_1$ 、 $i_2$ 减小,  $R_2$ 同时下降. 在高电流密度( $> 1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ )下, 由于对 $i_1$ 阻滞作用大于 $i_2$ , 因而 $R_2$ 上升(例如:  $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 下,  $R_2$ 由5.8%升至27.9%). 对 $\text{PbO}_2$ 电极, 其 $i_1$ 、 $i_2$ 和 $R_2$ 则均减小(在 $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 下,  $R_2$ 由57.7%下降至27.3%).

## 2.4 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 的影响

$\text{Ag}^+$ 离子使Pt电极上 $i_1$ 、 $i_2$ 增大; 由于 $\text{Ag}^+$ 对 $i_2$ 的加速作用大于 $i_1$ , 表现为 $R_2$ 上升( $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 下,  $R_2$ 由14.8%上升至92.9%). 但在 $\text{PbO}_2$ 电极上, 则由于对 $i_1$ 的加速作用大于 $i_2$ , 故 $R_2$ 下降( $1 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 下,  $R_2$ 由89.6%下降至82.9%).

将添加 $\text{Ag}^+$ 后的各分极化曲线进行对比可知: 在Pt上,  $\text{Ag}^+$ 对 $\text{Cr(VI)}$ 和 $\text{O}_2$ 的催化活性较之 $\text{PbO}_2$ 上大得多. 当分电流密度小于 $3 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 时,  $\text{Cr(III)}$ 的氧化和氧的析出在此两极上的极化电位彼此较为接近; 分电流密度大于上述数值, 则在 $\text{PbO}_2$ 电极上,  $\text{Cr(VI)}$ 的形成和 $\text{O}_2$ 的析出电位均较Pt电极上为高, 正好与未加 $\text{Ag}^+$ 时相反. 由此可见, 离子的作用取决于电极-离子综合的效应; 不同阳离子的吸附将会影响活性氧层的性质, 从而影响阳离子阳极氧化及阳极析氧的催化活性; 而电流效率则取决于这两者的相对大小.

# The Effect of Some Ions on $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Anodic Formation Process at Pt and $\text{PbO}_2$ Electrodes

Jin Shixiong      Zhou Zhigang      Wang Lan

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

**Abstract** The influence of  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  and KF on the evolution of  $\text{O}_2$  and the formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  at Pt and  $\text{PbO}_2$  anodes was investigated in mixed  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions. The kinetic data related respectively to  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formation and  $\text{O}_2$  evolution at Pt and  $\text{PbO}_2$  anodes were measured by method of resolving the steady-state polarization curve. The

Tafel slope of steady-state  $\varphi \sim \lg i$  relationships for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formation reaction is close to  $2 \times 2.303 RT/\beta F$ , whereas for  $\text{O}_2$  evolution it is close to  $2.303 RT/\beta F$  (with  $\beta=0.5$ ). The results indicate that the current efficiency for  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formation is increased by adding  $\text{Ag}^+$  ions to the anolyte and decreased by adding  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions to the anolyte at Pt electrode. While on  $\text{PbO}_2$  electrode, the current efficiency of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  formation is decreased by adding  $\text{Ag}^+$  and  $\text{F}^-$  ions to the anolyte and increased by adding  $\text{K}^+$  ions to the anolyte.

**Key words** Platinum electrode, Lead dioxide electrode, Anodic formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ion, Anodic evolution of oxygen

### References

- 1 石志超, 糜天英, 朱荣昭.  $\text{PbO}_2$  电极上  $\text{Cr}(\text{III})$  阳极氧化为  $\text{Cr}(\text{VI})$  的机理研究; 铂电极上  $\text{Cr}(\text{III})$  阳极氧化为铬酸盐的机理研究. 第四届全国电化学会议论文摘要(五), 武汉, 1987, 10: 5 013, 5 015
- 2 金世雄, 马克勤, 周文峰.  $\text{Mn}^{3+}$  离子阳极形成动力学与机理. 南开大学学报(自然科学版), 1991, (3): 41
- 3 金世雄, 孙丰.  $\text{Co}(\text{II})$  离子在铂电极上阳极氧化为  $\text{Co}(\text{III})$  离子的动力学与机理. 南开大学学报(自然科学版), 1993, (2): 11~18
- 4 金世雄, 孙丰.  $\text{Co}(\text{II})$  离子在  $\text{PbO}_2$  电极上的阳极形成. 物理化学学报, 1993, 9(4): 538~541
- 5 金世雄, 朱荣昭, 许兆廉等. 二氧化铅电极的镀制及其应用. 南开大学学报(自然科学版), 1984, (1): 86
- 6 吕希伦编著. 无机过氧化物化学. 北京: 科学出版社, 1987: 166~287