



含 As(III) 盐酸体系阴极反应动力学

曹华珍, 舒燕翔, 张煜峰, 单海鹏, 郑国渠

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘要: 采用 CHI660A 电化学工作站测定了 As(III) 盐酸体系中扫描伏安曲线和阴极极化曲线, 研究了柠檬酸铵与 Sb(III) 对阴极反应动力学参数 $n\alpha$ 值和表观活化能的影响。结果表明: 柠檬酸铵的加入, 不仅使 AsH_3 还原的传递系数 $n\alpha$ 值降低, 抑制 AsH_3 的析出, 同时, 还降低了 As(III) 还原为 As 的传递系数, 升高反应的表观活化能, 阻碍了砷的还原。而 Sb(III) 的加入不仅抑制了 AsH_3 的析出, 而且增大了 As(III) 还原为 As 的 $n\alpha$ 值, 降低表观活化能, 即 Sb(III) 的加入促进单质 As 的还原。

关键词: 电沉积; 砷化氢; 柠檬酸铵; 锡; 动力学

文章编号: 1004-0609(2018)-12-2551-07

中图分类号:

文献标志码: A

高浓度含砷溶液电沉积制备单质砷^[1-2]和砷合金^[3-4]是处理含砷废水^[5-6]的发展方向之一。然而, 电沉积单质砷和砷合金过程中常伴有剧毒气体砷化氢的产生^[7-8], 易造成二次污染^[9]。本文作者在前期的研究中发现^[10]抑制 H 原子的产生以及降低电沉积所得单质砷的活性均可有效地抑制砷化氢气体的析出, 并提出在含砷盐酸溶液中添加柠檬酸铵降低电沉积砷的表面活性, 进而抑制砷化氢气体的析出。进一步研究发现, 电解液中添加 Sb(III)^[11], 在电沉积过程中还原所得的 As 原子倾向于与 Sb 原子形成牢固的化学键, 降低了沉积层中 As 原子的活性, 从而大大降低 As—H 键的形成几率, 有效地抑制了砷化氢气体的析出。

本文采用扫描伏安曲线及阴极极化曲线研究了 As(III) 盐酸体系中电沉积砷的阴极动力学过程, 以期阐明柠檬酸铵和 Sb(III) 对砷阴极还原过程以及砷化氢气体析出的作用。

1 实验

含砷锑的铅阳极泥经过氯化浸出得到砷锑盐酸水溶液, 经过二次蒸馏分离后得到纯净 AsCl_3 盐酸水溶液和 SbCl_3 盐酸水溶液, 即可配置不同浓度 As^{3+} 、 Sb^{3+} 的电解液。试验所用的柠檬酸铵和盐酸为分析纯, 试验所用的水为去离子水。

采用 CHI660A 电化学工作站测试扫描伏安曲线、稳态极化曲线。实验装置采用传统的三电极电解槽, 工作电极和对电极均为铂电极, 饱和甘汞电极作为参比电极。工作电极在使用前均经丙酮除油和一定浓度的硝酸处理, 再用去离子水洗净。扫描伏安曲线的扫描范围 500~600 mV, 扫描速率 25~150 mV/s, 测试均在 20 °C 的水浴槽中进行。测定各电解液中的稳态极化曲线, 并计算反应活化能, 扫描电位范围 400~0 mV, 扫描速率 10 mV/min, 测试温度范围 30~50 °C。

试验过程中所产生的砷化氢和锑化氢气体采用硝酸银溶液作为吸收液进行二级吸收。试验开始前先通氮气排除试验装置中的空气, 在试验过程中连续通氮气排除试验所析出的气体, 直至实验结束 30 min 后, 以保证试验过程中所析出气体全部被吸收液吸收。

2 结果与讨论

2.1 As(III)-HCl 体系

图 1 所示为 20/g L As(III)+3 mol/L HCl 溶液中的第 10 次循环伏安曲线($v=50$ mV/s)。从图 1 中可以看出, 在 0 V_{SCE} 附近出现 As(III) 的还原峰 C1, 对应于 As(III) 还原为单质 As; 在 -0.22 V_{SCE} 附近处出现 AsH_3 气体析出峰 C2。随着扫描电位的负移, 最可能发生的反应是 H^+ 还原为 H 原子, 由于 H 原子是 AsH_3 气体析

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374185); 浙江省自然科学基金资助项目(Y5100261)

收稿日期: 2017-07-03; 修订日期: 2017-10-17

通信作者: 郑国渠, 教授, 博士; 电话: 0571-88320429; E-mail: zhenggq@zjut.edu.cn

出反应的主要中间反应物^[12]，电极表面还原吸附的H原子浓度增大能够促进AsH₃的生成，导致峰C2的出现。在阳极扫描方向上，0.5 V_{SEV}附近出现的氧化峰A1表示单质As被氧化为As(III)。值得注意的是，在含砷溶液中没有出现明显的H₂析出峰，这与As(III)的加入可有效抑制H₂析出的现象相吻合^[13]。

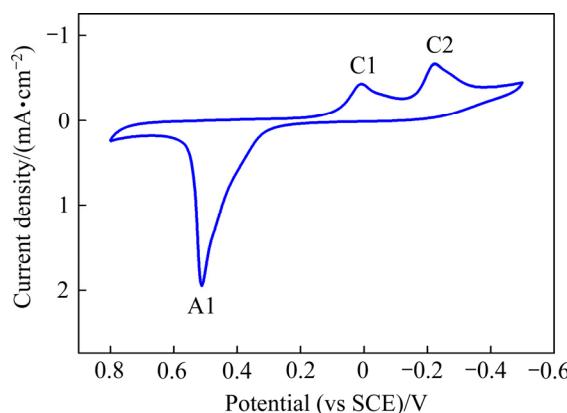


图1 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl溶液中Pt电极的第10次循环伏安曲线($v=50$ mV/s)

Fig. 1 The 10th cyclic voltammogram of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl ($v=50$ mV/s)

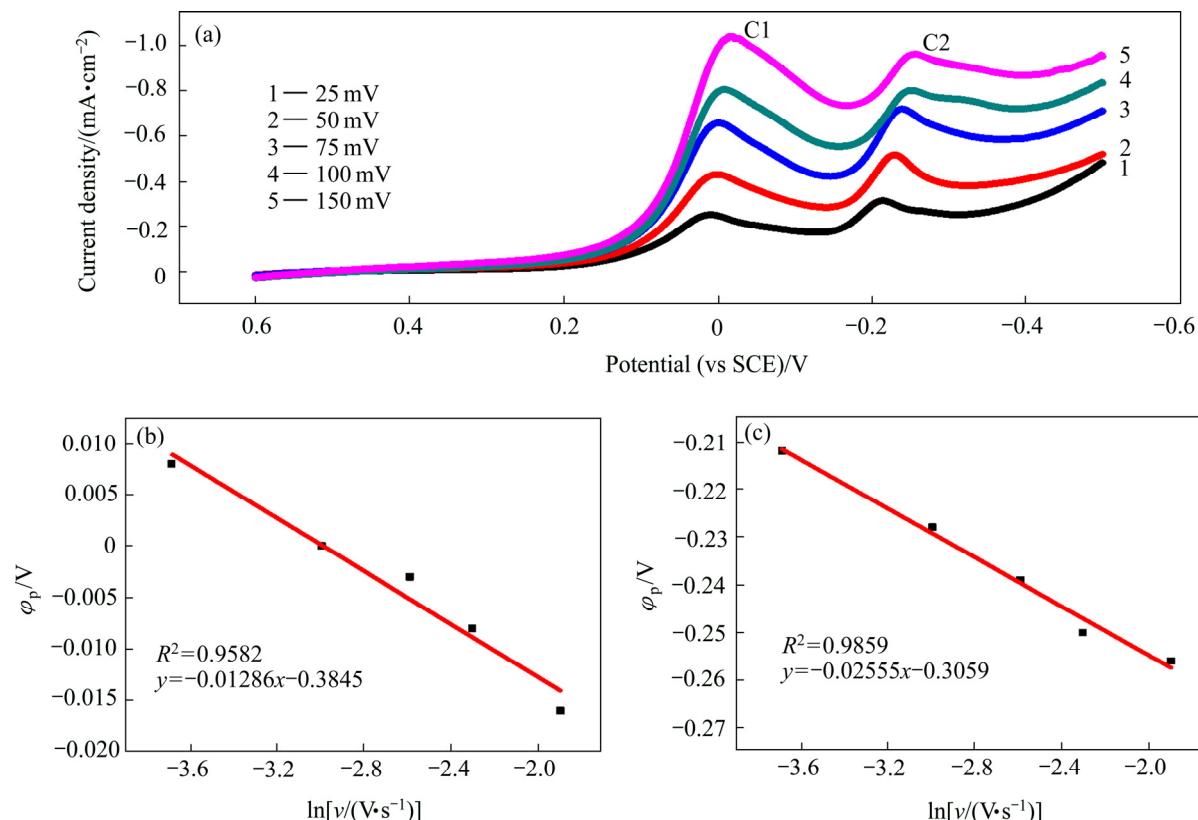


图2 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl溶液中不同扫描速率下Pt电极的伏安曲线以及不同峰对应的 $\varphi_p-\ln v$ 的拟合曲线

Fig. 2 Voltammograms of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl at different scan rates(a) and $\varphi_p-\ln v$ at different peaks((b), (c))

图2(a)所示为Pt电极在20 g/L As(III)+3 mol/L HCl溶液中不同扫描速率下的伏安曲线。从图2(a)中可以看出，随扫描速率的增加，峰电流逐渐升高，峰电位也随之逐渐负移，峰电位与扫描速率存在如下关系：

$$\varphi_{pc}=\varphi^0-RT\{0.780+\ln(D_0^{1/2}/k^0)+\ln[n\alpha Fv/(RT)]^{1/2}\}/(n\alpha F) \quad (1)$$

式中： R 为摩尔气体常数； T 为热力学温度； n 为反应转移电子数； F 为法拉第常数； D_0 为扩散系数； k^0 为电极反应速率常数； α 为传递系数。

根据公式(1)可得，电位与扫描速率的对数成线性关系，其斜率 $k=RT/(2n\alpha F)$ 。

根据图2(b)和(c)中的线性斜率计算得到As(III)还原为单质As的传递系数 $n\alpha$ 值为0.966，AsH₃析出的 $n\alpha$ 值为0.495。

图3(a)所示为20 g/L As(III)+3 mol/L HCl溶液中Pt电极不同温度下的阴极极化曲线。取同一阴极电势下($\varphi=0.15$ V)的电流密度 J ，以其对数 $\lg J$ 与 $1/T$ 作图，其结果如图3(b)所示。经线性拟合，得到如下线性关系：

$$\lg J=3.2184-1547.6 \times 1/T \quad (2)$$

根据表观活化能表达式^[14]：

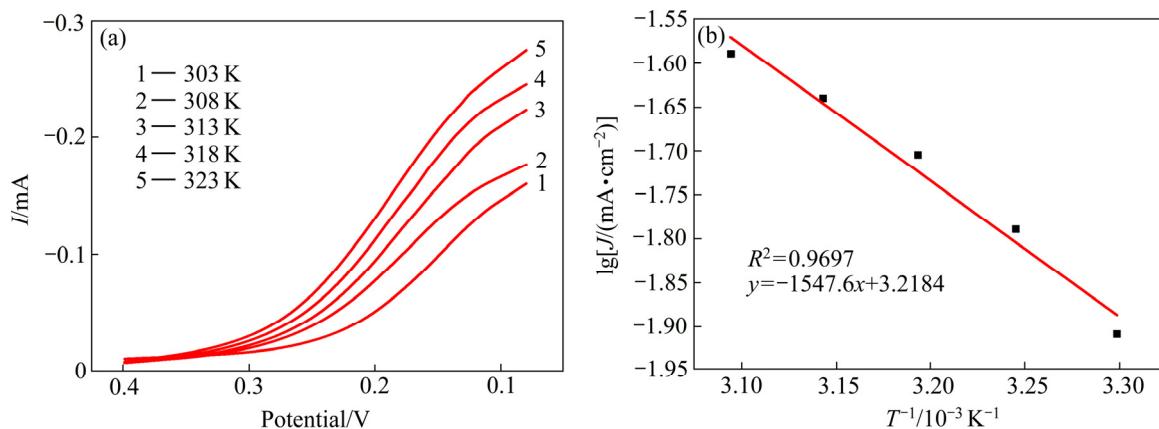


图3 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl溶液中不同温度下Pt电极的阴极极化曲线和 $\lg J$ 与 $1/T$ 关系曲线($\varphi=0.15$ V)

Fig. 3 Cathodic polarization curves of Pt electrode in solutions with 20 g/L As(III) and 3 mol/L HCl under different temperatures(a) and relationship between $\lg J$ and $1/T$ (b)

$$\lg J = B - E/(2.303R) \times 1/T \quad (3)$$

式中: B 为常数; E 为表观活化能。由公式(2)和(3)可得 As(III)还原为单质 As 的表观活化能 $E=29.63$ kJ/mol。

2.2 柠檬酸铵的影响

图4所示为20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L 柠檬酸铵溶液中的第10th循环伏安曲线。从图4中可看出, 在0 V_{SCE}附近出现As(III)的还原峰C1, 对应于As(III)还原为单质As; 在-0.26 V_{SCE}附近处出现AsH₃气体析出峰C2。在含柠檬酸铵的As(III)溶液中AsH₃析出的阴极峰电位略微负移, 且峰电流下降, 此时As沉积层表面析出AsH₃气体较为困难。这可能是由于此

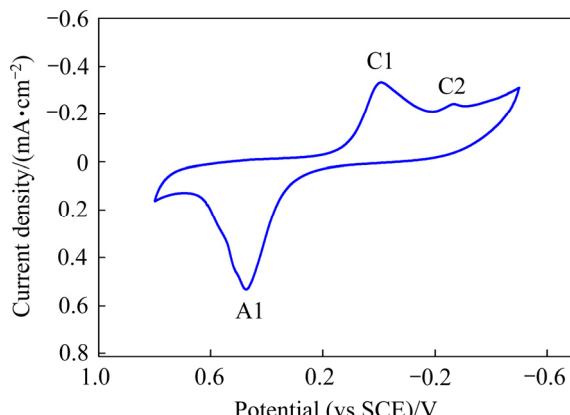


图4 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L 柠檬酸铵溶液中Pt电极的第10th循环伏安曲线($v=50$ mV/s)

Fig. 4 The 10th cyclic voltammogram of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L ammonium citrate ($v=50$ mV/s)

条件下制备得到的As沉积层的活性更小, 即柠檬酸铵的加入能够降低As沉积层的活性, 致使AsH₃气体的析出受到抑制。在阳极扫描方向上, 0.47 V_{SEV}附近出现的氧化峰A1表示单质As被氧化为As(III)。由于柠檬酸与As(III)的络合作用促使砷的电化学溶解更加容易, 因而对应的氧化峰电位(A1)与图1相比明显正移。

图5(a)所示为20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L 柠檬酸铵溶液中不同扫描速率下的伏安曲线。从图5(a)中可看出, 随扫描速率的增加, 峰电流逐渐升高, 峰电位也随之逐渐负移。

根据图5(b)和(c)中的线性斜率计算得到的 $n\alpha$ 值。添加柠檬酸铵后AsH₃析出相应的 $n\alpha$ 值为0.468, 与未添加柠檬酸铵时的 $n\alpha$ 值(0.495)相比明显减小, 说明柠檬酸铵的添加在一定程度上能够抑制AsH₃气体的析出。As(III)还原为单质As相应的 $n\alpha$ 值为0.930, 与未添加柠檬酸铵时的 $n\alpha$ 值(0.966)相比减小, 即单质As的沉积也受到了一定程度上的抑制。

图6(a)所示为20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L 柠檬酸铵溶液中不同温度下的阴极极化曲线, 取同一阴极电势下($\varphi=0.15$ V)的电流密度 J , 以其对数 $\lg J$ 与 $1/T$ 作图, 结果见图6(b)。经线性拟合, 得到如下线性关系:

$$\lg J = 3.4018 - 1621.8 \times 1/T \quad (4)$$

结合公式(3), 此时As(III)还原为单质As的表观活化能 $E=31.05$ kJ/mol, 与20 g/L As(III)+3 mol/L HCl溶液中的活化能(29.63 kJ/mol)相比, 柠檬酸铵的添加使砷阴极还原的活化能增加, 即一定程度抑制了砷的沉积。

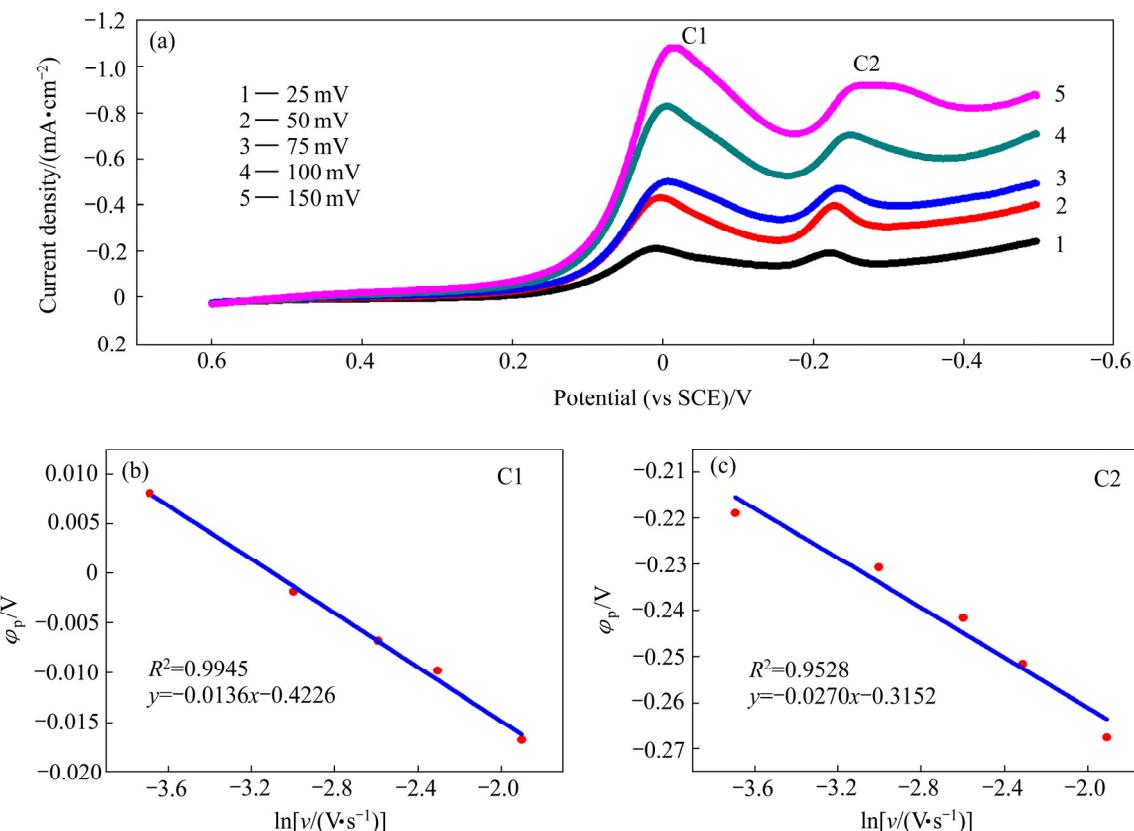


图5 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L 柠檬酸铵溶液中不同扫描速率下Pt电极的伏安曲线以及不同峰对应的 φ_p - $\ln v$ 的拟合曲线
Fig. 5 Voltammograms of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L ammonium citrate at scan rates(a) and φ_p - $\ln v$ of different peaks((b), (c))

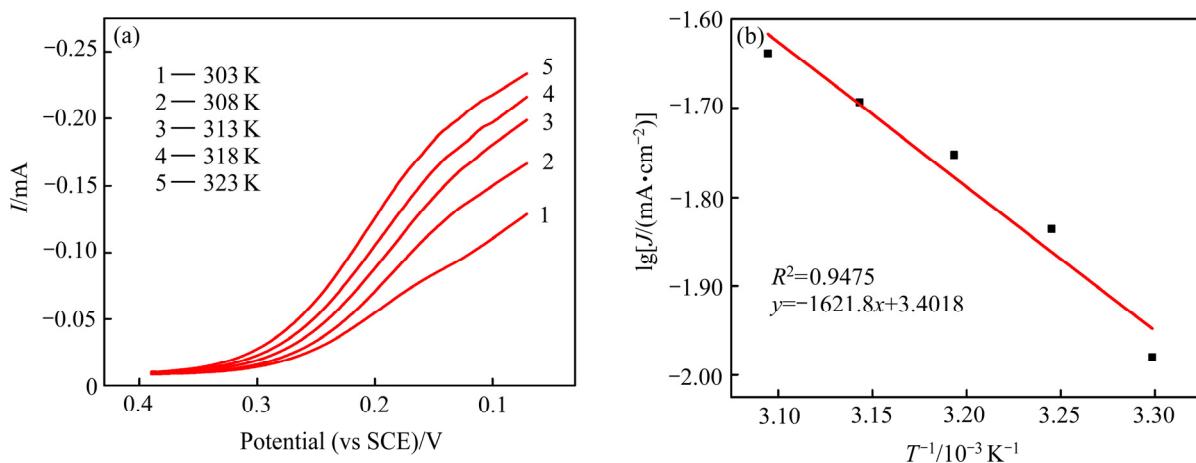


图6 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L 柠檬酸铵溶液中不同温度下Pt电极的阴极极化曲线和 $\lg J$ 与 $1/T$ 关系曲线($\varphi=0.15$ V)
Fig. 6 Cathodic polarization curves of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+4 g/L ammonium citrate at different temperatures(a) and relationship between $\lg J$ and $1/T$ ($\varphi=0.15$ V)(b)

2.3 Sb(III)的影响

图7所示为Pt电极在20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl溶液中的第10th循环伏安曲线。从图7中可看出,在阴极扫描方向上-0.02 V_{SCE}附近出现的还原峰C1对应于As(III)还原为单质As, -0.25 V_{SCE}处附近出现的强还原峰C3对应于Sb(III)还原为单质Sb,与单一Sb(III)体系中的还原峰一致^[15]。值得注意

的是在-0.32 V_{SCE}附近出现另一强还原峰C4,该峰不仅电位正于AsH₃的析出峰,且峰电流远高于AsH₃的析出电流。在前期研究中发现同类体系中,AsH₃气体的析出量由未添加Sb(III)时的13.75 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 降至6.25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ^[16],并且随着Sb(III)浓度的增加,抑制作用逐渐增强。当Sb(III)浓度为15 g/L时,AsH₃析出量可低至0.48 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。因此,C4峰是由As-Sb合金的

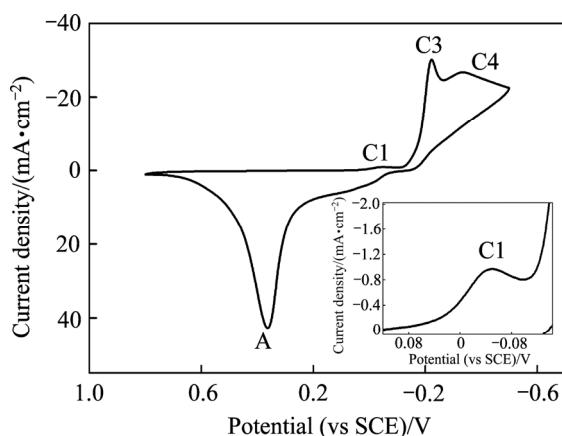


图 7 20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl 溶液中的 Pt 电极第 10th 循环伏安曲线($v=50$ mV/s)

Fig. 7 The 10th cyclic voltammogram of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+5 g/L Sb(III)

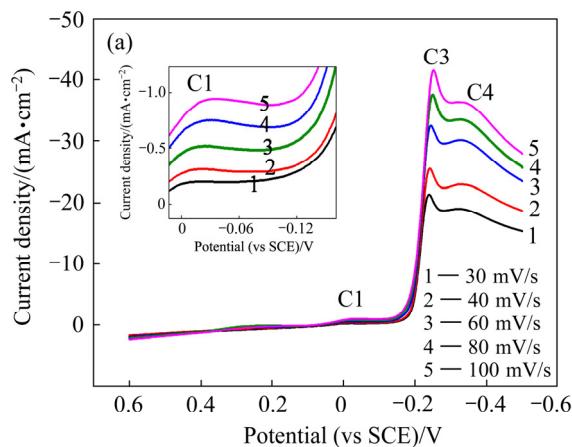


图 8 20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl 溶液中 Pt 电极不同扫描速度下的扫描伏安曲线和 C1 峰对应的 φ_p - $\ln v$ 的拟合曲线

Fig. 8 Voltammograms of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl+5 g/L Sb(III) at different scan rates(a) and φ_p - $\ln v$ curve of C1 peak(b)

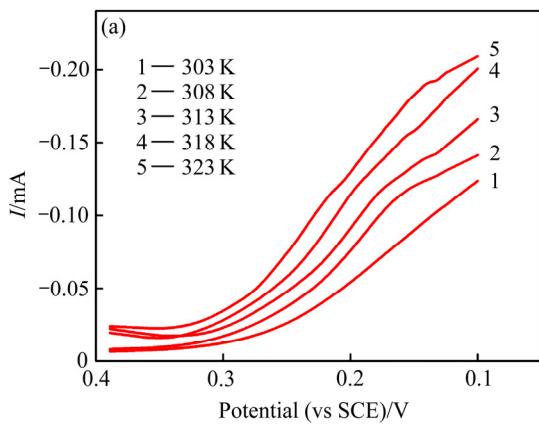


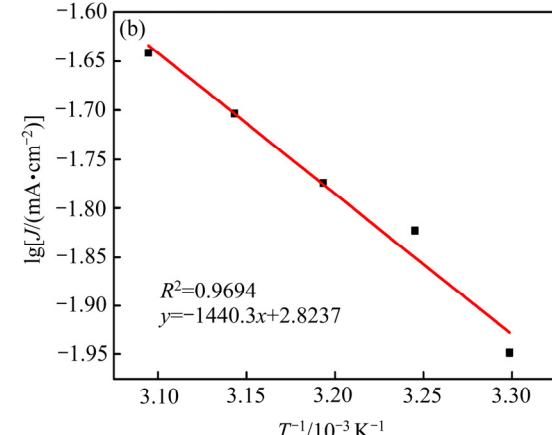
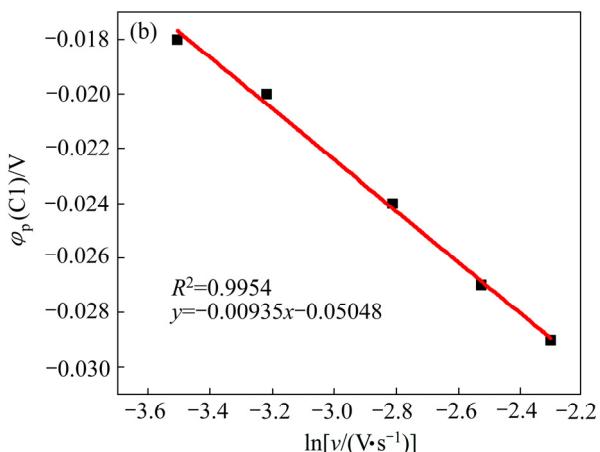
图 8 20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl 溶液中 Pt 电极不同温度下的稳态极化曲线和 $\lg J$ 与 $1/T$ 关系曲线($\varphi=0.15$ V)

Fig. 9 Cathodic polarization curves of Pt electrode in solution with 20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl at different temperatures(a) and relationship between $\lg J$ and $1/T$ ($\varphi=0.15$ V)(b)

还原引起, 而非 AsH_3 的还原。在阳极扫描方向上, 在 0.34V_{SCE} 附近出现的强氧化峰 A, 对应于负向扫描过程中生成的 As-Sb 合金的氧化。

图 8(a) 所示为 Pt 电极 20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl 溶液中的不同扫描速率下的伏安曲线。从图 8(a) 中可看出, 阴极峰 C1、C3 和 C4 均随着扫描速率的增大而逐渐负移, 峰电流密度也随之增大, 根据图 8(b) 计算 As(III) 还原的 $n\alpha$ 数值为 1.350。对于溶液中的 As(III) 还原过程, 一方面 Sb(III) 的加入使得沉积层的导电性得到改善, As(III) 的还原更加容易; 另一方面, 添加 Sb(III) 后 As(III) 还原为单质 As 相应的 $n\alpha$ 值与未添加 Sb(III) 时的 $n\alpha$ 值(0.966)相比明显增大。因此, Sb(III) 的加入大大促进了 As(III) 的还原。

图 9(a) 为 Pt 电极在 20 g/L As(III)+5 g/L Sb(III)+3 mol/L HCl 溶液中不同温度下的阴极极化曲线, 取同



一阴极电势下($\varphi=0.15$ V)的电流密度 J , 以其对数 $\lg J$ 与 $1/T$ 作图, 结果见图 9(b)。经线性拟合, 得到如下线性关系:

$$\lg J = 2.8237 - 1440.3 \times 1/T \quad (5)$$

根据式(5), 可得此时 As(III)还原为单质 As 的表观活化能 $E=27.58$ kJ/mol, 与 20 g/L As(III)+3 mol/L HCl 溶液中的活化能(29.63 kJ/mol)相比, 其阴极还原活化能降低, 进一步表明 Sb(III)的加入使单质砷的还原过程更加容易。

3 结论

1) 在 As(III)盐酸水溶液中, 柠檬酸铵的添加使 AsH_3 还原的传递系数降低, 从而抑制 AsH_3 的析出。与此同时, As(III)还原为单质 As 的传递系数减小, 表观活化能增大, 单质砷的还原也受到抑制。

2) 在 As(III)盐酸水溶液中, Sb(III)的添加不仅抑制了 AsH_3 气体析出, 且 As(III)还原为 As 的传递系数显著增大、表观活化能降低, 即 Sb(III)的加入促进单质 As 的还原。

3) 高浓度 As(III)盐酸溶液中添加 Sb(III)有利于砷的还原得到无毒、稳定的砷锑合金, 残留的含少量 As(III)的盐酸溶液可作为浸出液返回循环使用, 实现零排放, 从而在源头解决砷的污染问题。

REFERENCES

- [1] SMETANIN A V, SMIRNOV M K, CHERNYKH I N, TURGIN V V, KHUDENKO A V, FEDOEOV V A, TOMILOV A P. Electrochemical preparation of arsenic and its compounds[J]. *Inorg Mater*, 2003, 39(1): 22–36.
- [2] 彭想军, 田琦峰, 袁华, 杜治平, 吴元欣. 工业磷酸中 As(III)的电化学沉积[J]. 应用化工, 2008, 37(10): 1121–1124.
PENG Xiang-jun, TIAN Qi-feng, YUAN Hua, DU Zhi-ping, WU Yuan-xin. Electrodeposition of As(III) in technical grade phosphoric acid[J]. *Applied Chemical Industry*, 2008, 37(10): 1121–1124.
- [3] NAYAK J, SAHU S N. Effect of synthesis temperature on the structure and optical properties of electrochemically grown GaAs nanocrystals[J]. *Physica E*, 2008, 41: 92–95.
- [4] LAJNEF M, EZZAOUIA H, CHTOUROU R. Optical characterization of InAs film grown on SnO_2 substrate by the electrodeposition technique[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41(12): 125302–125307.
- [5] SUN G. Arsenic contamination and arsenicosis in China[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2004, 198(3): 268–271.
- [6] NICKSON R, MCARTHUR J, BURGESS W, AHMED K M, RAVENSCROFT P, RAHMANN M. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater[J]. *Nature*, 1998, 395: 338.
- [7] BEJAN D, BUNCE N J. Electrochemical reduction of As(III) and As(V) in acidic and basic solutions[J]. *J Appl Electrochem*, 2003, 33(6): 483–489.
- [8] WEI Z, SOMASUNDARAN P. Cyclic voltammetric study of arsenic reduction and oxidation in hydrochloric acid using a Pt RDE[J]. *J Appl Electrochem*, 2004, 34(2): 241–244.
- [9] NG J C. Environment contamination of arsenic and its toxicological impact on humans[J]. *Environ Chem*, 2005, 2(3): 146–160.
- [10] CAO Hua-zhen, SHAN Hai-peng, RUAN Hui-min, ZHENG Guo-qu. A study on the evolution of arsine during arsenic electrodeposition: The influence of ammonium citrate[J]. *Electrochim Commun*, 2012, 23(1): 44–47.
- [11] CAO Hua-zhen, ZHONG Yang, WU Lian-kui, ZHANG Yu-feng, ZHENG Guo-qu. Electrodeposition of As-Sb alloy from high arsenic-containing solutions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(1): 310–318.
- [12] BRUSCIOTTI F, DUBY P. Co-deposition of arsenic and arsine on Pt, Cu, and Fe electrodes[J]. *Electrochim Commun*, 2008, 10(4): 572–576.
- [13] BRUSCIOTTI F, DUBY P. Cyclic voltammetry study of arsenic in acidic solutions[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(24): 6644–6649.
- [14] BARD A J, FAULKNER L R. 电化学方法原理与应用[M]. 邵元华. 北京: 化学工业出版社, 2005: 70.
BARD A J, FAULKNER L R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*[M]. SHAO Yuan-hua. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 70.
- [15] 曹华珍, 万强波, 单海鹏, 阮慧敏, 郑国渠. 盐酸体系中电沉积制备砷锑合金[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(12): 3548–3554.
CAO Hua-zhen, WAN Qiang-bo, SHAN Hai-peng, RUAN Hui-min, ZHENG Guo-qu. Electrodeposition of AsSb alloy from hydrochloric acid system[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(12): 3548–3554.
- [16] SHAN Hai-peng, CAO Hua-zhen, ZHANG Yu-feng, RUAN Hui-min, ZHENG Guo-qu. Inhibitory effect of antimony on the evolution of arsine during electrochemical co-deposition of arsenic with antimony[J]. *J Electrochim Soc*, 2013, 160(10): E121–E124.

Kinetics of cathodic reaction in As(III) hydrochloric acid system

CAO Hua-zhen, SHU Yan-xiang, ZHANG Yu-feng, SHAN Hai-peng, ZHENG Guo-qu

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The sweep voltammetry curves and cathodic polarization curves of As(III) hydrochloric acid system were measured by CHI660A electrochemical workstation. The effects of ammonium citrate and Sb(III) on the kinetics parameters $n\alpha$ and apparent activation energy of As(III) reduction were investigated. The results show that the addition of ammonium citrate reduces the transfer coefficient of arsine reduction and suppresses the evolution of arsine. However, the transfer coefficient of arsenic reduction also decreases and the apparent activation energy for arsenic reduction increases, i.e. the addition of ammonium citrate will inhibit the arsenic reduction. The addition of Sb(III) suppresses the evolution of arsine and increases transfer coefficient of arsenic reduction remarkably. Meanwhile, the apparent activation energy reduces. The addition of Sb(III) can promote the reduction of arsenic.

Key words: electrodeposition; arsine; antimony; ammonium citrate; kinetics

Foundation item: Project(51374185) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(Y5100261) supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China

Received date: 2017-07-03; **Accepted date:** 2017-10-17

Corresponding author: ZHENG Guo-qu; Tel: +86-571-88320429; E-mail: zhenggq@zjut.edu.cn

(编辑 李艳红)