

锌电沉积过程中锗的电化学行为

刘春侠¹, 王吉坤², 沈庆峰³, 谢 刚³

(1. 昆明理工大学 分析测试研究中心 云南省分析测试中心, 昆明 650093;

2. 云南冶金集团总公司, 昆明 650051;

3. 昆明理工大学 材料与冶金学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用线性扫描伏安技术、交流阻抗技术和计时电流法研究锗在锌电沉积过程中的电化学行为, 结合 Zn-H₂O 系和 Ge-H₂O 系 E -pH 图从热力学角度进行分析。结果表明: 锗会削弱锌电沉积阴极极化, 且随着电解液中锗浓度的增加, 去极化作用增强, 而且锗会引起电荷传递电阻的降低, 改变锌电沉积电荷传递步骤, 加剧氢还原反应的发生。

关键词: 锗; 锌电沉积; 电化学行为; E -pH 图

中图分类号: TF 803.27; TF 813

文献标识码: A

Electrochemical behavior of germanium in zinc deposition from acidic electrolytes

LIU Chun-xia¹, WANG Ji-kun², SHEN Qing-feng³, XIE Gang³

(1. Research Center for Analysis and Measurement, Kunming University of Science and Technology,
Center for Analysis and Measurement of Yunnan Province, Kunming 650093, China;

2. Yunnan Metallurgy Group Parent Company, Kunming 650031, China;

3. Faculty of Material and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China)

Abstract: The electrochemical behavior of germanium in zinc deposition from acidic electrolytes was investigated by using electrochemical techniques such as linear cyclic voltammetry technology, electrochemical impedance spectroscopy and chronoamperometry, and E -pH equilibrium diagram of Zn-H₂O system and Ge-H₂O system was analyzed based on the thermodynamics. The results show that germanium can decrease cathodic polarization of zinc deposition, and the depolarization heightens with increasing germanium concentration in acidic electrolytes. And it is important that germanium can reduce charge transfer resistance, change charge transfer step of zinc deposition, and stimulate hydrogen evolution reaction.

Key words: germanium; zinc deposition; electrochemistry behavior; E -pH equilibrium diagram

在锌电积过程中, 杂质的存在给阴极锌的质量和锌电积工艺操作带来极大危害^[1-2]。随着湿法炼锌技术的不断发展, 湿法炼锌的理论也不断地得到完善, 其中有关杂质在锌电积过程中的行为研究已进行了大量

工作。MORRISON 等^[3]研究了杂质钴、砷和铁对锌电积的影响。结果表明: 钴和砷对电流效率影响明显, 而铁几乎不影响电流效率, 但当铁含量大于 20 mg/L 时, 且同时加入钴和砷, 将严重降低电流效率。

基金项目: 昆明理工大学校人才基金资助项目(KKZ3200932015); 昆明理工大学分析测试研究中心主任基金资助项目(200804)

收稿日期: 2008-07-14; **修订日期:** 2009-05-29

通信作者: 刘春侠, 博士; 电话: 0871-5113973; E-mail: cxliu1976@yahoo.cn

MURESAN 等^[4]研究了金属杂质对锌电积的影响, 通过极化曲线和循环伏安法研究了镉、铁和铜 3 种杂质对锌电积的影响, 沉积结果采用 XRD 和 SEM 进行分析, 结果表明, 镉和铜通过在阴极上共沉积而破坏锌沉积, 铁阻碍锌在阴极上的沉积但不会引起阴极形貌的变化。SABA 等^[5]对长周期锌电积进行了研究, 发现铜会降低锌电积电效率, 破坏电积锌的质量; 锰和硅对电流效率和阴极形貌影响不大; 铁对电流效率和沉积形貌有破坏作用。一些研究者^[6-10]也对锑、镍和钴等杂质对电积锌影响进行了研究。

锗是电积锌过程中危害最为严重的杂质之一, 研究其在电解过程中的行为具有重要的理论和现实意义。尽管关于锗的研究有见报到^[11-14], 但不够系统。因此, 针对驰宏公司铅锌矿锗含量高的特点, 同时为了完善锗在锌电积过程中行为的理论, 本文作者采用线性扫描伏安技术、交流阻抗技术和计时电流法研究杂质锗在锌电沉积过程中的电化学行为, 并通过 Zn-H₂O 系和 Ge-H₂O 系 E—pH 图从热力学角度进行分析。

1 实验

1.1 电解液制备

电解液采用分析纯硫酸(95%~98%)、蒸馏水和 Zn₂SO₄·7H₂O(分析纯)配制而成, 基液(简称 BE)组成为 55 g/L Zn²⁺和 140 g/L H₂SO₄。Ge⁴⁺溶液是采用硫酸溶解 GeO₂ 配制而得。

1.2 实验方法

采用传统的三电极体系, 高纯锌为工作电极 ($D=0.9$ cm), 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和 Hg/Hg₂SO₄ 电极(0.656 V/SHE), Luggin 毛细管中充入饱和 K₂SO₄ 溶液。采用 EG&G 公司研制生产的 PARSTAT2263 型电化学工作站进行电化学测试。每次实验前工作电极均依次用 3 号、5 号和 8 号金相砂纸及粒径 0.5 μm Al₂O₃ 抛光粉进行表面打磨抛光, 再用无水乙醇、蒸馏水清洗。

2 结果与讨论

2.1 E—pH 图分析

图 1 和 2 所示分别为 298 K 时 Zn-H₂O 系和 Ge-H₂O 系的 E—pH 图^[15]。图中数字 0、-2、-4 和 -6 分

别表示离子活度(活度系数为 1)为 1、10⁻²、10⁻⁴、10⁻⁶ 时的等温平衡线。

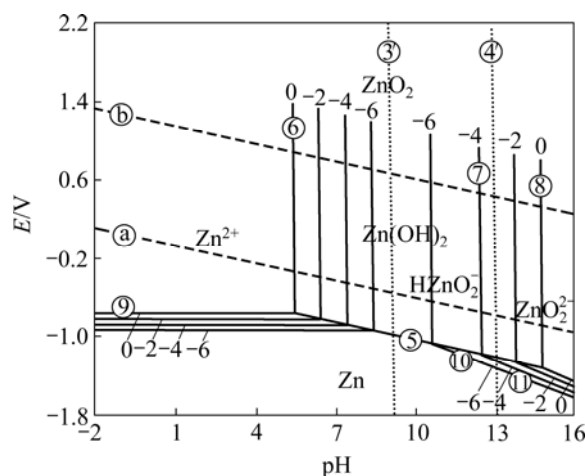


图 1 Zn-H₂O 系 E—pH 图^[15](298 K)

Fig.1 E—pH equilibrium diagram for Zn-H₂O system at 298 K^[15]

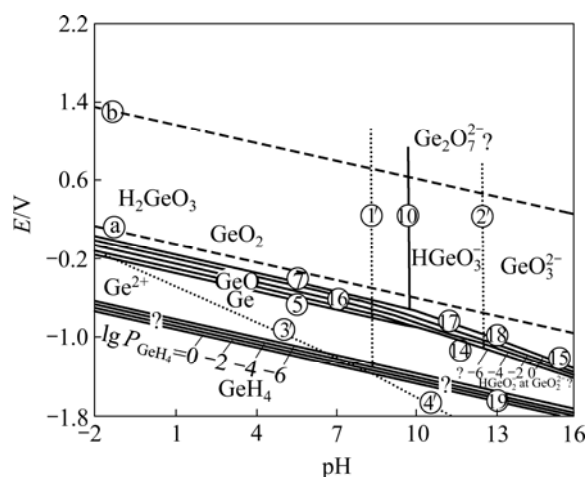


图 2 Ge-H₂O 系 E—pH 图^[15](298 K)

Fig.2 E—pH equilibrium diagram for Ge-H₂O system at 298 K^[15]

由图 1 可以看出, 线⑨为 Zn²⁺与 Zn 的等温平衡线。溶液中锌的标准平衡电位 $E_{Zn} = -0.763 + 0.0295 \log[Zn^{2+}]$, 当 Zn²⁺活度为 1 时, $E_{Zn} = -0.763$ 。由于图 1 中线⑨明显高于线⑩, 说明 H⁺还原反应比 Zn²⁺还原反应更容易发生, 从而使得电沉积锌不能进行。以上仅仅从热力学观点出发所得出的结论, 而事实上由于超电压的存在, 氢的析出电位会比锌的更负, 从而使得锌较氢优先在阴极上放电, 这是目前锌酸性电解工业生产得以进行的重要原因。图 2 所示为当溶液中存在锗时, 阴极过程可能存在单质锗沉积、氢析

出和氢化锗析出3种反应。

将图1和图2叠加后发现,在本实验条件下,锗的析出反应要优于锌的析出。在25℃、2 mol H₂SO₄溶液中,不同电流密度下,氢在锗上析出过电位低于在锌上析出过电位^[15]。由此可以认为,一旦酸性硫酸锌电解液中存在杂质锗,那么由于锗的析出,会加剧氢的还原以及氢化锗的生成,这样会严重影响锌电积的正常进行。

2.2 阴极极化曲线分析

图3所示为38℃时含不同浓度锗基液(Base electrolyte, BE)的阴极极化曲线,扫描范围-1.40~-1.60 V(vs SSE),扫描速度5 mV/s。图3中曲线比ICHINO等^[14]报道的极化曲线电流密度值低,而相对TANG^[12]报道的要高,但趋势都是一致的。电流密度的差异可能是由于电极材质及在打磨过程中引起表面积变化造成的。

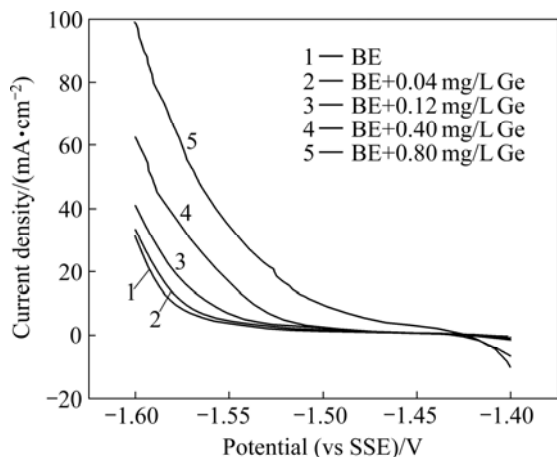


图3 添加不同浓度锗基液电沉积阴极极化曲线

Fig.3 Polarization curves of zinc deposition from base electrolyte in presence of various Ge concentrations

由图3可知,随着阴极电位增加,电流密度随之增加,而随着电解液中锗浓度的增大,这种增加趋势也增大。当电解液为纯硫酸锌溶液时,系统析出电势较负,而随着电解液中含锗浓度的增加系统析出电势逐渐向正方向移动,阴极极化逐渐减小,可能是由于Ge⁴⁺在电极表面吸附,使电极表面双电层 Ψ 电位发生变化所致。

在整个扫描电势范围内都出现了氢还原现象,且随着阴极电位增加,氢析出逐渐增加,尤其当溶液中含有杂质锗时,氢析出加剧,且随着锗浓度的增大而显得更为严重。这是由于锗是正电性金属,电解过程中优于锌在阴极放电沉积,且氢在锗上析出过电位要

小于在锌上析出过电位,因此,锗的加入增加了氢在阴极析出的竞争优势,减弱了锌在阴极放电沉积。当溶液中存在0.04 mg/L Ge时,锗的去极化作用并不明显,对硫酸锌电沉积影响不大。

2.3 交流阻抗图分析

图4和5所示分别为 $E=-1.480$ V和 $E=-1.580$ V时含不同浓度锗基液的Nyquist图。

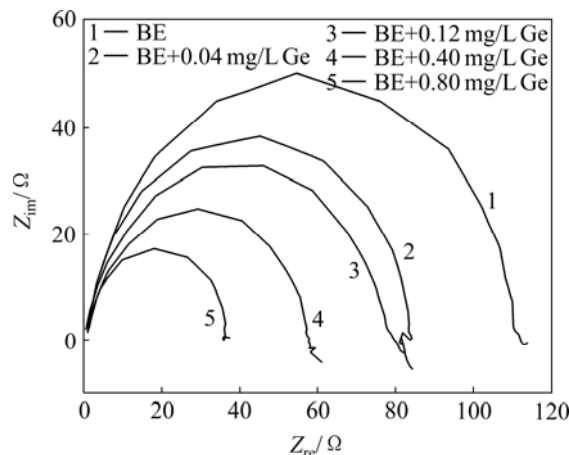


图4 $E=-1.480$ V时含不同浓度锗基液的Nyquist图

Fig.4 Nyquist diagram of base electrolyte in presence of various Ge concentrations at $E=-1.480$ V

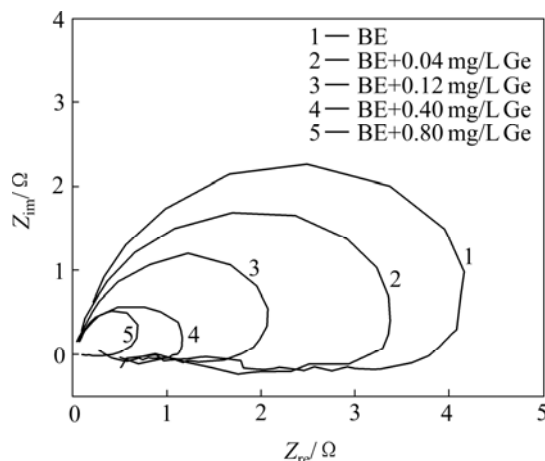


图5 $E=-1.580$ V时含不同浓度锗基液的Nyquist图

Fig.5 Nyquist diagram of base electrolyte in presence of various Ge concentrations at $E=-1.580$ V

由图4可以看出,当测试电势为-1.480 V时,基液Nyquist图仅在第一象限出现了一个表征电荷传递电阻 R_{ct} 和双电层电容构成的容抗弧,是个完整的半圆形,说明在此电位下,电极表面仅发生氢还原过程。由图4还可以看出,电荷传递电阻随电解液中锗浓度的增加而降低,且在低频出现了吸附锗 Ge_{ad} 引起感抗

弧。

而当测试电势为 -1.580 V 时, 由图 5 中曲线 1 可见, Nyquist 图除在高频区出现由电荷传递电阻和双电层电容构成的容抗弧外, 在低频区(第四象限)还出现了界限不是很明显的 2 个感抗弧。这是由于 Zn^{2+} 的还原过程是多电子传递过程, 中间产物 Zn_{ad}^+ 、 ZnH_{ad}^+ 和 Zn^* 在电极表面吸脱附过程引起了感抗弧的出现, 而在低阴极电势($E=-1.480\text{ V}$)下, 电极表面主要发生氢还原反应, 几乎没有沉积锌出现, 电荷传递电阻相对较高, 且结合相应的极化曲线也可以发现, $E=-1.480\text{ V}$ 时的电流密度明显低于 $E=-1.580\text{ V}$ 时的电流密度。对比图 5 中的曲线发现, 随着电解液中锗浓度的增加, 低频出现的 2 个感抗弧的界限越来越不明显, 主要是由于 Ge_{ad} 的出现加剧了氢还原的发生, 影响了锌沉积的电荷传递步骤。

2.4 计时电流曲线分析

由于在锌电沉积过程中伴随大量氢气的析出, 导致在线性极化曲线中发现不到明显的锌沉积峰。为了进一步观察不同阴极电位下锌沉积的情况以及证明以上判断, 采用计时电流法对基液及含有杂质锗的电解液电沉积锌的电化学行为进行研究。图 6~8 所示分别为 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时不同组成电解液在不同电位下的电流—时间曲线。

由图 6 可以看出, 当施加的阴极电位在 $-1.46\sim-1.50\text{ V}$ 时, 双电层充电电流较小, 充电时间较长, 法拉第电流很小且趋于稳定, 相应地电极表面沉积层呈现斑点状。当电位大于 -1.52 V 后, 双电层充电电流开始增大, 充电时间也逐渐缩短, 法拉第电流随时间延长由明显增加逐渐变缓, 电极表面沉积层随电位增大而增厚, 但同时沉积层表面气孔也随之加深, 这种现

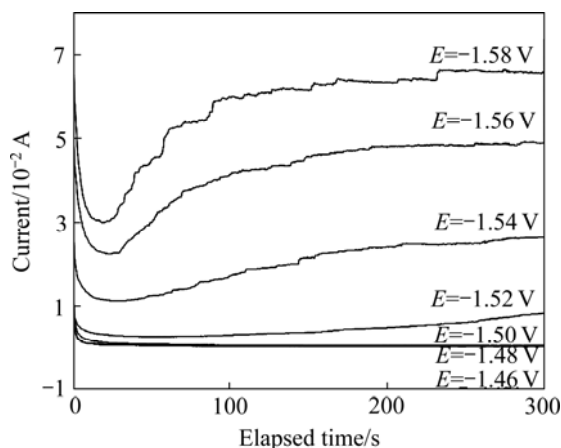


图 6 基液计时电流曲线

Fig.6 Chronoamperometry curves of base electrolyte

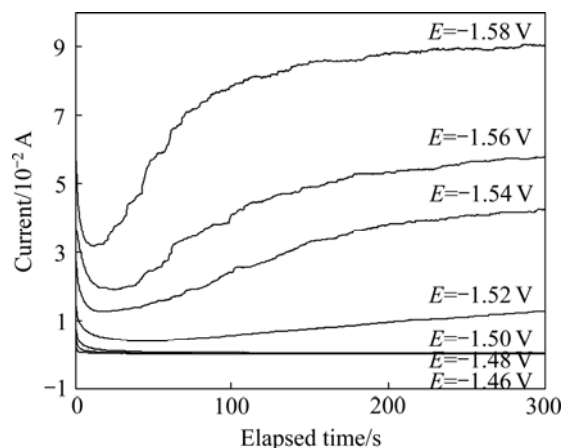


图 7 含 0.12 mg/L Ge 的基液的计时电流曲线

Fig.7 Chronoamperometry curves of base electrolyte in presence of 0.12 mg/L Ge

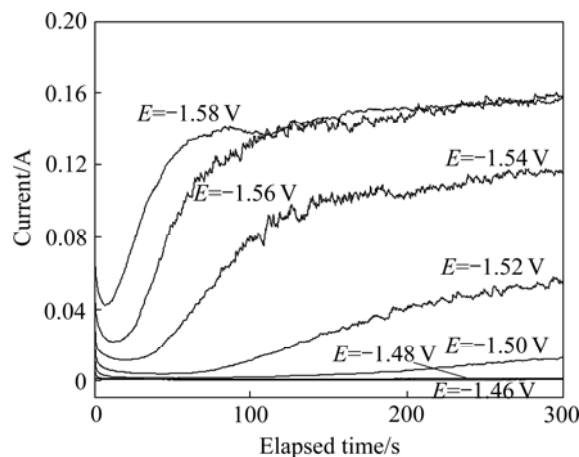


图 8 含 0.8 mg/L Ge 的基液的计时电流曲线

Fig.8 Chronoamperometry curves of base electrolyte in presence of 0.8 mg/L Ge

象在施加阴极电位大于 -1.56 V 时表现最明显。对照图 3 中的阴极极化曲线和图 4~5 中的交流阻抗图可知, 在 $-1.46\sim-1.50\text{ V}$ 时, 主要发生析氢反应, 由于阴极电位较低, 锌沉积反应发生可能性较小, 即使在 -1.50 V 时有沉积锌产生, 也不可能得到较厚的沉积层。而当阴极电位在 $-1.52\sim-1.58\text{ V}$ 时, 由于施加的阴极电位较高, 尤其当电位大于 -1.54 V 时, 产生 ZnH_{ad} 、 Zn_{ad}^+ 、 Zn^* 及锌成核变得更加容易, 从而有利于沉积锌的生成。同时由于较高的阴极电位, 使得析氢反应发生也变得更加剧烈。

图 7 所示为对应电解液中含有 0.12 mg/L Ge 的计时电流曲线, 从曲线的宏观形式上看与图 6 的类似, 但通过对比观察可以发现, 整个实验电位范围内, 当施加相同阴极电位, 基液中含有 0.12 mg/L Ge 时, 双

电层充电电流和法拉第电流值要高于不含杂质的基液,且沉积表面出现的针孔相对较多,表明锗的存在加速了氢还原。

为了进一步观察杂质锗对电沉积的影响,研究了含 0.8 mg/L Ge 的基液的电流—时间曲线,从图 8 可以明显看出,在整个实验电位范围内都出现了电流迅速下降后的回升,相对于前面两种情况,氢析出电位正移且析出电流增加较多,沉积层变化也较为明显。当阴极电位大于-1.50 V 时,沉积层中心相对较薄,且边缘出现了较明显的环形沉积层,表面出现的小孔随着阴极电位的增加而增多,且深度不断增大。在试验过程中也发现随着所施加阴极电位的增大,电极表面由开始产生的一个个连续的气泡变成水柱式气泡不断析出。

3 结论

1) 25 °C 时 Zn-H₂O 系和 Ge-H₂O 系 E -pH 图的分析表明,当硫酸锌电解液中含有杂质锗时,阴极过程除出现沉积锌外,还伴随单质锗的沉积、氢气和氢化锗的析出。

2) 含不同浓度锗时的阴极极化曲线表明:锗会削弱锌电积阴极极化,且随着电解液中锗浓度的增加,去极化作用增强。

3) 测试电压在-1.480 V 和 1.580 V 条件下,含不同浓度锗时的交流阻抗图揭示了锌电沉积是一个多步反应过程,而杂质锗的加入,不仅会降低电荷传递电阻,且会改变锌电积的电荷传递步骤。

4) 含不同浓度锗时的计时电流曲线证实了电解液中存在锗会加剧氢还原反应的发生,且随着锗浓度的增加,析氢反应愈发剧烈。

REFERENCES

- [1] FOSNACHT D R, O'KEEFE T J. Evaluation of zinc sulphate electrolytes containing certain impurities and additives by cyclic voltammetry[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1980, 10: 495-504.
- [2] MACKINNON D J, FENN P L. The effect of germanium on zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1984, 14: 467-474.
- [3] MORRISON R M, MACKINNON D J, UCEDA D A, WARREN P E, MOULAND J E. The effect of some trace metal impurities on the electrowinning of zinc from Kidd Creek electrolyte[J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 29: 413-430.
- [4] MURESAN L, MAURIN G, ONICIU L, GAGA D. Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 43: 345-354.
- [5] SABA A E, ELSHERIE A E. Continuous electrowinning of zinc[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54: 91-106.
- [6] STEFANOV Y, IVANOV I. The influence of nickel ions and triethylbenzylammonium chloride on the electrowinning of zinc from sulphate electrolytes containing manganese ions[J]. *Hydrometallurgy*, 2002, 64: 193-203.
- [7] 陆莹, 谢刚, 王吉坤, 杨大锦. 杂质钴在 Zn 电积过程中的电化学行为[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2004(6): 9-11.
LU Ying, XIE Gang, WANG Ji-kun, YANG Da-jin. The electrochemical behaviors of impurity cobalt in zinc electrowinning process[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2004(6): 9-11.
- [8] TRIPATHY B C, DAS S C, MISRA V N. Effect of antimony(III) on the electrocrystallisation of zinc from sulphate solutions containing SLS[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 69: 81-88.
- [9] MORTAGA M, KRISHA A. Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in sulphate bath[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 1035-1048.
- [10] IVANOV I. Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors[J]. *Hydrometallurgy*, 2004, 72: 73-78.
- [11] 刘春侠, 王吉坤, 沈庆峰, 谢刚, 俞小花. 锗对硫酸锌电解液电积锌的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2008(3): 9-11.
LIU Chun-xia, WANG Ji-kun, SHEN Qing-feng, XIE Gang, YU Xiao-hua. Influence of Germanium on zinc deposition in zinc sulfate electrolyte[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2008(3): 9-11.
- [12] TANG X W. Electrochemical characterization of impurities and additives in zinc electrowinning[D]. Ann Arbor: University of Missouri-Rolla, 1996: 94-108.
- [13] ICHINO R, CACHET C, WIART R. Influence of Ge⁴⁺ and Pb²⁺ ions on the kinetics of zinc electrodeposition in acidic sulphate electrolyte[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1995, 25: 556-564.
- [14] ICHINO R, CACHET C, WIART R. Mechanism of zinc electrodeposition in acidic sulfate electrolytes containing Pb²⁺ ions[J]. *Electrochimica Acta*, 1996, 41: 1031-1039.
- [15] POURBAIX M. Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions[M]. Houston: NACE International, 1974: 430-474.

(编辑 李向群)