

PbSiF₆-H₂SiF₆ 体系电沉积铅的电化学^①

陈维平 龚建森 陈范才

(湖南大学环境保护研究所, 长沙 410082)

摘 要 采用动电位法研究了在 PbSiF₆-H₂SiF₆ 电解液体系中, 添加剂及工艺参数对电沉积 Pb 阴极过程的影响, 探讨了电沉积 Pb 过程的电化学反应机理。研究表明, 控制电解液含 Pb 量为 40~120 g/L, H₂SiF₆ 为 90~120 g/L, 添加剂木质磺酸钠为 4 g/L 时, 可以获得高质量的 Pb 沉积物。

关键词 Pb H₂SiF₆ 电沉积

近年来, 在无污染湿法冶炼铅以及从废蓄电池泥渣中湿法回收铅的研究中已经发现在 PbSiF₆-H₂SiF₆ 电解液体系中添加少量磷酸, 可以大大减少阳极 PbO₂ 的生成^[1], 提高电沉积过程的电流效率, 因而 PbSiF₆-H₂SiF₆ 电解液体系的电沉积 Pb 过程越来越受到人们的重视。本文对 PbSiF₆-H₂SiF₆ 电解液体系电沉积铅过程的电化学机理进行了试验研究, 为完善该过程的工艺提供了理论依据。

1 试验原理与方法

采用动电位法测定极化曲线, 分析电解过程的机理。研究电极(阴极)为镀 Pb 铜电极, 参比电极为 217 型甘汞电极, 辅助电极为石墨电极。通过测定不同条件下的 PbSiF₆-H₂SiF₆ 阴极极化曲线, 分析确定阴极电沉积 Pb 过程的电化学机理。

2 试验结果及讨论

2.1 简单 PbSiF₆-H₂SiF₆ 体系及添加 H₃PO₄ 的阴极极化曲线

图 1 为简单 PbSiF₆-H₂SiF₆ 体系及添加 H₃PO₄ 的阴极极化曲线。

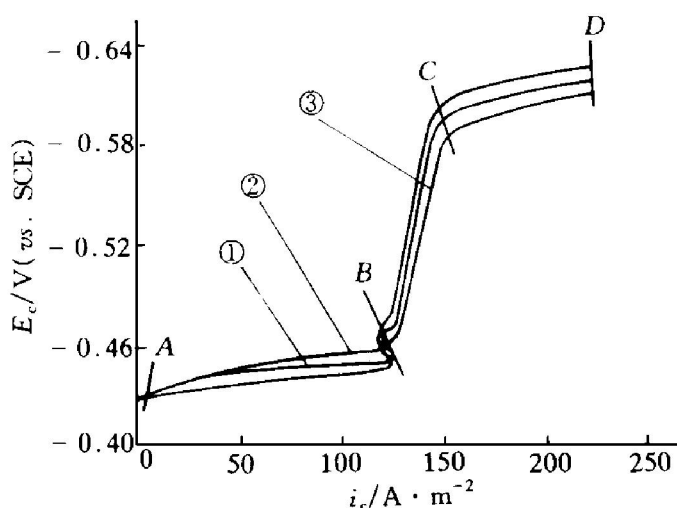


图 1 简单 PbSiF₆-H₂SiF₆ 体系及添加 H₃PO₄ 对阴极极化曲线的影响

(曲线 ①②③ 的 P 含量分别为 0, 2, 4 g/L, 其它组分均为含 Pb 量 40 g/L, H₂SiF₆ 90 g/L)

曲线 ① 为简单 PbSiF₆-H₂SiF₆ 的阴极极化曲线, 在电流密度为 0~125 A/m² 时有明显的台阶, 125 A/m² 时出现阴极极化, 当阴极电位降至 -0.595 V 时, 随着电位更负电流密度急剧上升。极化曲线出现两个平台说明溶液中存在两个放电反应, 即简单 Pb 离子的放电反应和 PbSiF₆ 的放电反应。

AB 段: -0.430 ~ -0.445 V, 为简单 Pb²⁺ 放电还原反应;

BC 段: -0.445 ~ -0.595 V, PbSiF₆ 出现

① 机械工业部 1991 年度科研基金项目资助

收稿日期: 1995-04-19; 修回日期: 1995-07-11 陈维平, 男, 36 岁, 副教授

阴极极化达到极限扩散电流;

CD段: $< -0.595\text{V}$ 为电解液中 PbSiF_6 还原反应。

电解液中的 Pb^{2+} 很少, 大量以 PbSiF_6 形式存在, Pb^{2+} 还原时交换电流大, 电极反应速度快, 因而几乎观察不出电化学极化的存在, 浓差极化十分显著, 如 AB 段。

BCD 段为 PbSiF_6 的阴极还原反应, 首先



此反应主要受电化学步骤控制, 在相当低的电流密度下就出现阴极电位的急剧变负, 当 PbSiF_6 离解出 Pb^{2+} 后, Pb^{2+} 放电还原:



曲线 ②与曲线 ③为分别添加了 2g/L 和 4g/L P 离子的阴极极化曲线, 与不添加磷酸的极化曲线极其相似, 说明磷酸不影响阴极反应, 只对阳极发生作用。工艺试验亦证明^[1,2], 电解液中不添加磷酸, 在阳极几乎有等 mol 的 PbO_2 生成, 当电解液中 P 含量为 $1\sim 3.0\text{g/L}$, 阳极上 PbO_2 生成量 $< 1\%$ 的阴极 Pb 生成量。

2.2 主盐浓度对阴极极化的影响

图 2 为不同含 Pb 量的阴极极化曲线。

从图 2 中可以看出, 随着主盐(PbSiF_6)浓度的提高, 稳定电位随之变正, 这有利于提高电解沉积的速度。各曲线的后部分曲线基本平行, 说明浓度改变时反应机理不变。

含 Pb 量较低的曲线 ①有一个明显的台阶, 随着 Pb 含量的增加, 这个台阶逐渐变得不明显。由于铅的析出过程电位极低, 在极化的前一阶段显然发生了 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \downarrow$ 的反应, 随着极化的增加, 出现该反应的极限电流, 随着极化的进一步提高, 发生了 $\text{PbSiF}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \downarrow + \text{H}_2\text{SiF}_6$ 的反应, 主盐浓度的降低, 导致浓差极化的提高。降低 Pb^{2+} 浓度, 将使交换电流密度 i_0 数值减少。交换电流同电极反应速度常数的关系为^[3]:

$$i_0 = nFK[C(\text{Pb}^{2+})]^{(1-\alpha)} \cdot [C(\text{Pb})]^\alpha$$

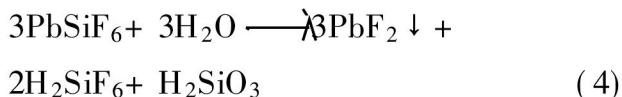
式中 i_0 为交换电流密度, n 为放电电子数, F 为法拉第常数, K 为标准速度常数, α 为电子传

递系数, $C(\text{Pb}^{2+})$ 为 Pb^{2+} 浓度, $C(\text{Pb})$ 为 Pb 的浓度。因而提高溶液中 Pb 含量, 有利于提高铅的沉积速度, 提高溶液中 $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SiF}_6$ 的比值, 则有利于降低能耗。经工艺试验确定, Pb 含量的操作范围为 $40\sim 120\text{g/L}$ 较合适^[2]。

2.3 H_2SiF_6 对阴极极化的影响

图 3 为不同 H_2SiF_6 含量的阴极极化曲线。

从图 3 中可以看出, H_2SiF_6 浓度的变化对稳定电位影响不大, 但随着 H_2SiF_6 的增加, 显然降低了溶液中简单 Pb^{2+} 的浓度, 使得电极反应 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$ 的极限电流下降, 但是游离 H_2SiF_6 增加到 90g/L 以上时, 变化不很明显, 这是因为增加游离酸提高了溶液的导电率。添加游离酸, 一方面为了提高溶液的导电率, 以降低槽电压, 更重要的方面是为了防止主盐的水解反应因游离酸的不足而不断地进行:



大量游离酸的存在不致引起氢的析出, 因为铅是在较正的电位下沉积的, 而 H_2 在 Pb 上具有更高的超电位^[4]。从曲线的第二个平台位置排列看出, ③、④线位于下方, 即说明当 H_2SiF_6 含量为 $90\sim 120\text{g/L}$ 时, 在获得较细密的 Pb 沉积层的同时, 由于析出电位较高, 槽电

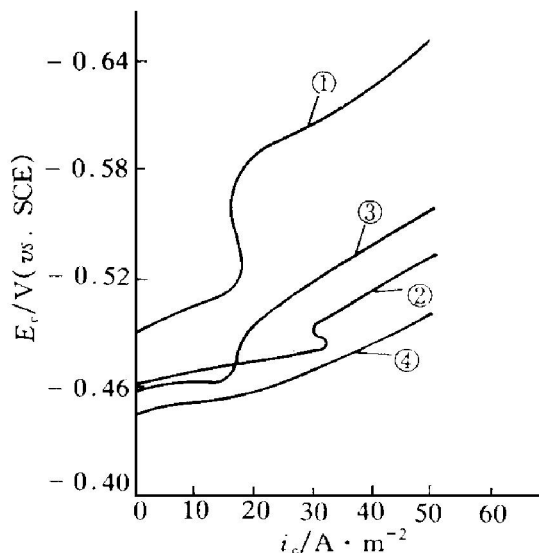


图 2 不同含 Pb 量的阴极极化曲线

(曲线 ①~ ④的电解液含 Pb 量分别为 $10, 30, 50, 70\text{g/L}$; 其它组分均为 H_2SiF_6 90g/L , 木质磺酸钠 4g/L , P 含量 2g/L)

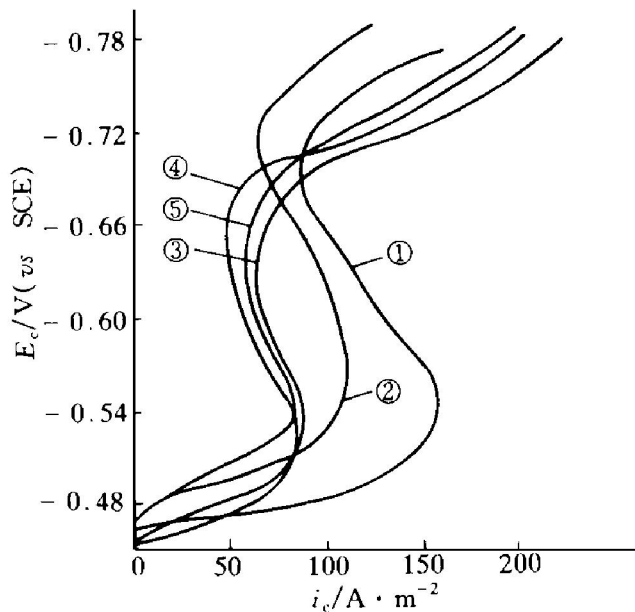


图3 不同 H_2SiF_6 含量的阴极极化曲线

(曲线①~⑤的 H_2SiF_6 含量分别为 30, 60, 90, 120, 150 g/L, 其它组分均为 Pb 含量 40 g/L, P 含量 2 g/L, 木质磺酸钠 4 g/L)

压降低, 因此能耗较小。

2.4 木质磺酸钠对极化曲线的影响

图4为不同木质磺酸钠加入量的阴极极化

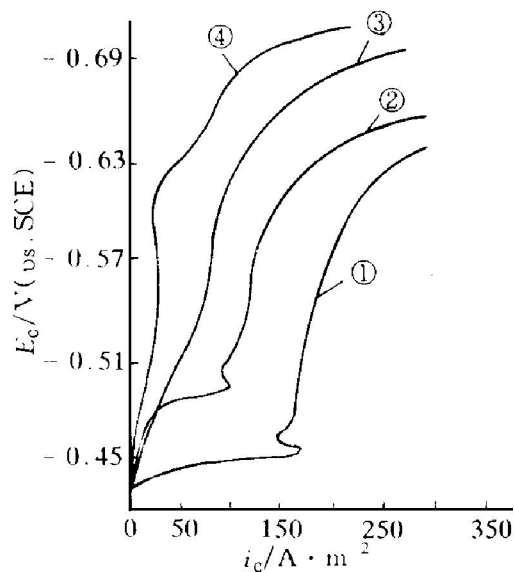


图4 不同木质磺酸钠加入量的阴极极化曲线

(曲线①~④的木质磺酸钠加入量分别为 0, 2, 4, 6 g/L, 其它组分均为 Pb 含量 40 g/L, H_2SiF_6 90 g/L, P 含量 2 g/L)

曲线。

从图4中可以看出, 在电解液中添加木质磺酸钠, 显著地增大阴极极化。木质磺酸钠的加入主要抑制了 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \downarrow$ 反应, 随着浓度的提高, 抑制作用加强, 当溶液中木质磺酸钠含量达到一定数值(如曲线③)则使 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} \downarrow$ 反应几乎完全受到了抑制。由于阴极极化, 阻止了电沉积过程的晶粒长大而促使新的晶核形成, 因此有利于形成多晶的、细颗粒的、甚至海绵状的沉积层。当含量达到 4 g/L 时, 已具有很好的效果, 因而确定为最佳加入量。

3 结论

(1) 单一 $\text{PbSiF}_6\text{-H}_2\text{SiF}_6$ 电解液体系在较低电流密度下, 主要以简单 Pb^{2+} 放电沉积 Pb; 电流密度较高时, 主要是 PbSiF_6 放电沉积 Pb。

(2) 电解液体系中加入 H_3PO_4 , 对阴极极化作用不明显, 只对阳极发生作用, 可大大减少阳极上 PbO_2 的生成, 提高总的电流效率。

(3) 电解液的含 Pb 量及游离 H_2SiF_6 应在一定范围内操作, 过高或过低均不利于获得细密均匀的 Pb 粉末沉积。推荐 Pb 含量为 40 ~ 120 g/L, H_2SiF_6 为 90 ~ 120 g/L。

(4) 电解液中添加木质磺酸钠, 有利于提高阴极极化, 以获得多晶、细颗粒的 Pb 粉末沉积, 其加入量以 4 g/L 为最佳。

参考文献

- 1 Lee A Y *et al*. Bureau of mines report (RI) of investigation (USA), 1984, 8857: 2- 19.
- 2 陈维平等. 湖南大学学报, 1994, 21(5): 118- 124.
- 3 舒余德, 陈白珍编著. 冶金电化学研究方法. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990, : 87-94.
- 4 黄子勋, 吴纯素. 电镀理论. 北京: 中国农业机械出版社, 1982: 34- 40.

ELECTROCHEMISTRY OF ELECTRODEPOSITING Pb IN $\text{PbSiF}_6\text{-H}_2\text{SiF}_6$ SYSTEM

Chen Weiping, Gong Jiansen, Chen Fancai

Institute for Environmental Protection, Hunan University, Changsha 410082

ABSTRACT The influence of additive and technological parameter on cathode process of electrodepositing Pb in $\text{PbSiF}_6\text{-H}_2\text{SiF}_6$ electrolytic system was investigated by motional electric potential. The electrochemical mechanism of the process is indicated. The experimental results showed that controlling Pb in electrolyte as 40~ 120 g/L, H_2SiF_6 as 90~ 120 g/L, sodium wood-sulfonate additive as 4 g/L, high quality deposit Pb was obtained.

Key words Pb H_2SiF_6 electrodeposition

(编辑 吴家泉)

(上接 38 页)

THERMODYNAMIC STUDY ON SULPHIDIZING PRECIPITATION OF NICKEL

Zeng Dewen, Li Zuogang, Tan Pengfu

Xu Shengming, Zhang Chuanfu

*Department of Nonferrous Metallurgy, Central
South University of Technology, Changsha 410083*

ABSTRACT Structures and compositions of nickel sulfides formed under different conditions (for example, sulfide agents, temperature and acidity) have been studied. Under neutral condition, the products of nickel sulfide precipitation is NiS with two types of structure, $\alpha\text{-NiS}$ and $\beta\text{-NiS}$. When the temperature is more than 80 °C and the concentration of the reactant is higher, the product formed is $\alpha\text{-NiS}$ (NiAs structure); inversely, it is $\beta\text{-NiS}$ (millerite). Under the condition of sulphidizing precipitation of nickel with oxidoreduction, the compositions of the precipitates are dependent on the sulfide agents and pH value. In the whole range of pH value, if thiosulphate is used to precipitate nickel, the precipitate is NiS_2 . In the presence of element sulfur, NiS_2 can be formed selectively. When the precipitation agent is dithionite, the precipitate is Ni_3S_2 (alkaline condition) and NiS_2 (acid condition), respectively.

Key words nickel sulfide precipitation thermodynamics

(编辑 李 军)