

析气汞电极上气泡促进的传质^①

李新海 陈新民

(中南工业大学)

摘 要

在 H_2SO_4 溶液-汞电极体系中,利用各种指示离子,采用粘汞电极,克服汞在极化状态下的摆动,较为可靠地测得了:电解过程中,析氢汞电极上指示离子的传质系数与析氢电流密度之间的变化规律,发现 K 与 $I_{\text{H}_2}^{1/2}$ 呈线性关系。

关键词: 汞, 电极, 气泡, 传质

电解过程的电极析气是电化学领域的一个重要过程。对析气电极上的传质,虽有较多的研究^[1-3],但都是以固体电极为对象,研究指示离子在固体析气电极上的传质规律。对于液-液界面上电解析气时的传质过程,却研究得较少,其中 $|b|$ ^[4]在研究各种金属电极析氢过程的指示离子的传质时,曾试用汞电极,并以 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 为指示离子;发现电位控制不当时, Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 指示离子容易以粉状金属沉积在汞的表面,使汞电极的界面性质难以稳定,因而没有得到传质数据。此后,Janssen^[5]利用玻璃管电极,测量了指示离子 Ce^{4+} 在析氢汞电极上的传质,获得传质系数与析氢电流密度的0.36次方成正比的结论,但通电时汞在玻璃管中摆动使所得结果误差大。

本研究则采用汞杯电极及粘汞电极,在酸性溶液中,以 Fe^{3+} 、 Ce^{4+} 、 Hg^{2+} 为指示离子,研究析氢汞电极上指示离子的传质。

1 实验

用图1所示的H型电解槽进行实验,其工作电极为水平放置的汞杯电极或粘汞电极,后者分别用镍、铜、银三种基体、参考

Yoshida^[6]介绍的条件进行制备;辅助电极为垂直放置的铂电极,该电极的面积为 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 。电解液由1 M H_2SO_4 水溶液组成,根据所用指示离子的不同,实验时分别定量加入经标定的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 浓溶液,组成三种含指示离子的电解液,使前两种指示离子浓度分别控制为0.035 M,而 Hg_2^{2+} 的浓度为 $8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 。在实验将要控制的电流密度下,汞电极在1 M H_2SO_4 溶液中预先阴极极化5~15 min。恒电流电解实验在恒温(一般为25℃)下进行,电解时间根据电流大小分别控制。电解结束后,经化学分析测量溶液中指示离子的浓度变化。为了检验 Fe^{3+} 是否被溶液中溶解的 H_2 还原,在100 ml 1 M H_2SO_4 溶液中,以1 A恒电流电解30 min,使之产生 H_2 ,停止电解后加入 Fe^{3+} ,分别经过5 min、10 min、15 min后检验 Fe^{3+} 的量,发现无 Fe^{3+} 生成,说明在所进行的实验条件下, Fe^{3+} 不会显著被溶液中的 H_2 还原。

2 实验结果

电化学体系中,当电极界面的化学反应速

^①属国家教委博士点基金资助项目;于1991年7月30日收到

度受反应物的传质过程控制时,可运用线扫描法,由极限电流,求得传质系数。但是,在析气电极上,由于指示离子的放电反应与析氢反应同时在一个电极上进行,无法利用该法。因此,选用适当的指示离子,进行恒电流电解实验,使之在电极上的消耗受传质过程控制,这样,电解时电极界面上指示离子的浓度为零。经过一定的电解时间 t 后,取样分析求得指示离子在电极上的反应量 M ,由传质方程,求得传质系数 K 为

$$K = M / C_0 t A \quad (1)$$

式中 A 为电极的界面面积, C_0 为溶液中指示离子的浓度。

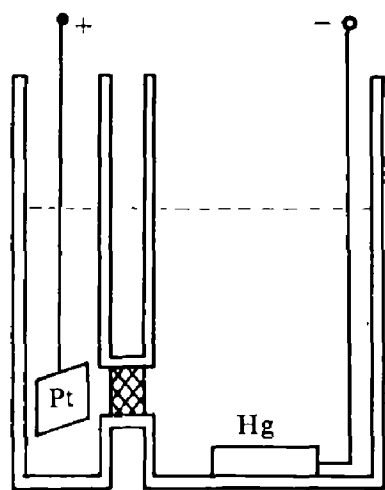


图1 实验装置

电解池回路中,单位面积(m_2)电极表面上的电流由两部分组成,一部分用于指示离子在界面上的放电反应,即 I_{Ind} ,另一部分用于电极表面析氢,即 I_{H_2} ,由法拉第定律可求得

$$I_{\text{Ind}} = ZFM / t A \quad (2)$$

式中 Z 为电子转移数, F 为法拉第常数。由此得到析氢电流 I_{H_2} 为

$$I_{\text{H}_2} = I - I_{\text{Ind}} \quad (3)$$

式中 I 为电极上总电流。有了(1)至(3)式,就可以对实验数据进行处理,得到各种条件下的传质系数 $K(m/s)$ 与析氢电流密度,即析氢速度的关系。

2.1 指示离子及电极性能的影响

实验首先比较指示离子的性能。用 Ce^{4+} 作

指示离子时,发现将汞电极浸入含 Ce^{4+} 的电解液后,表面很快失去光亮和粗化;通电使汞电极阴极电解后,表面粗化缓慢消失并重新恢复光亮。这种现象估计是 Ce^{4+} 离子的氧化性太强所致。酸性溶液中 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对的标准电位为1.61 V,而 $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ 电对的标准电位为+0.788 V,前者远大于后者,因此,用 Ce^{4+} 作指示离子测得析氢汞电极上的传质系数极不可靠,以后的实验已不再使用这种指示离子。

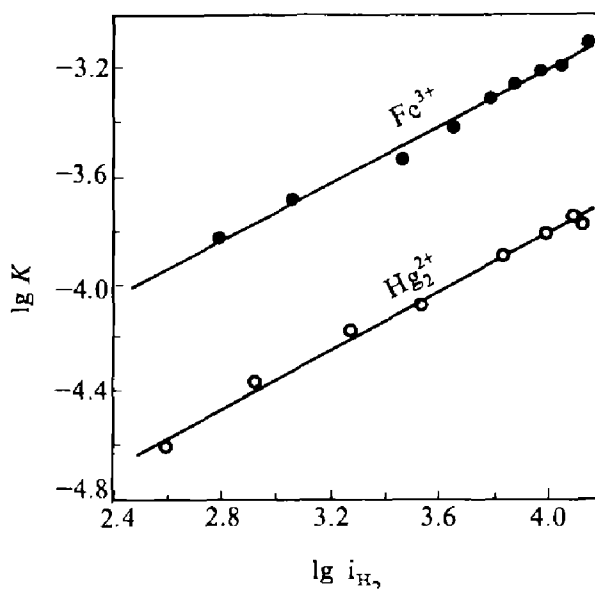


图2 指示离子的性质与传质结果的关系

用 Fe^{3+} 作指示离子时,其氧化还原电对 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的标准电位与 $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ 接近,能较好地测得析氢汞电极上的传质系数,如图2所示。但是,当电流密度太大时, Fe^{3+} 可能会在汞上以单质 Fe 的形式析出,并与电极形成汞齐;而采用粘汞电极时,会发现这种汞齐以膏状存在。因此, Fe^{3+} 一般应在电流密度小于 $1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ 范围内使用。相比之下,用 Hg_2^{2+} 作指示离子,在汞电极上被还原后进入汞电极,无其它副作用。图2也表明,在所研究的电流范围内, Hg_2^{2+} 都能很好地用作指示离子。

用实验比较了不同汞电极的性能。电解时,汞杯电极中汞面有时会发生不同程度的摆动,并影响离子向汞面的传质速度,使实验结

果的相关性差, 甚至很不可靠。为了消除这种影响, 通过重复实验, 选择汞面不摆动时的传质数据, 结果如图 3 所示。

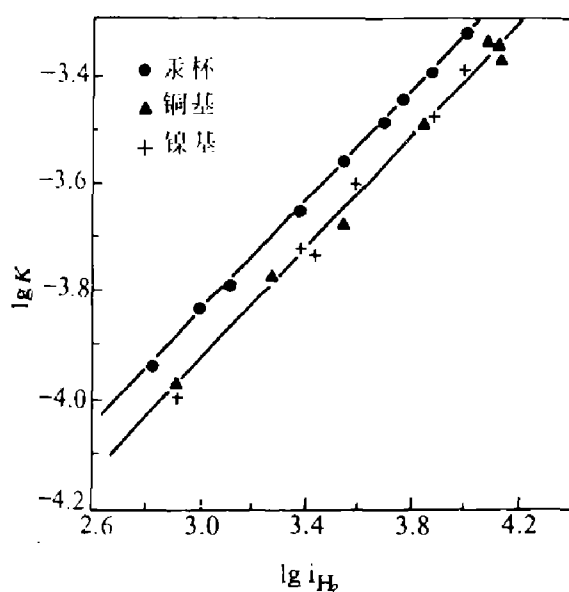


图 3 电极种类与传质结果的关系

图 3 表明, 这样得到的数据相关性较好, 规律与其它电极一致。采用粘汞电极时, 由于粘在金属基体上的汞层少, 能克服汞面的摆动现象, 实验结果的重现性及相关性均较好。对于三种不同基体的粘汞电极, 正如 Sibata⁽⁷⁾ 所证实的那样, 镍基粘汞电极的性能最稳定, 能多次重复使用而无明显的性能变化; 铜基及银基粘汞电极, 则由于铜与银极易溶于汞中, 形成相应的汞齐, 每进行一次实验都需要将基体上的汞彻底清除, 重新制备, 才能获得与镍基粘汞电极一致的结果。比较汞杯电极与粘汞电极上测得的实验结果发现, 由汞电极测得的传质系数比粘汞电极测得的大, 估计这是由于没有彻底消除汞液摆动引起的。

2.2 电流密度的影响

在不同析氢电流密度 i_{H_2} 下测得指示离子在析氢汞电极上的传质系数 K , 以 $\lg K$ 对 $\lg i_{H_2}$ 作图, 结果如图 2、3 所示。利用线性回归得到各相关直线的斜率, 列于表 1 中。

2.3 电极大小的影响

分别采用两种汞杯电极, 实验测得 $\lg K$ 与 $\lg i_{H_2}$ 的关系如图 4 所示。图中直线表明, 电

极直径不影响 $\lg K - \lg i_{H_2}$ 的线性关系, 斜率仍为 0.5。事实上, 在图 3 中, 铜基及镍基电极的直径也稍有不同, 但传质系数随电流密度的变化规律是一致的。

表 1 $\lg K$ 对 $\lg i_{H_2}$ 直线的斜率(25℃)

电极类型	指示离子	直线斜率	回归系数
汞杯	Fe^{3+}	0.50	0.981 0
镍基	Fe^{3+}	0.56	0.995 7
	Hg_2^{2+}	0.42	0.962 1
铜基	Fe^{3+}	0.53	0.966 2
平均		0.50	

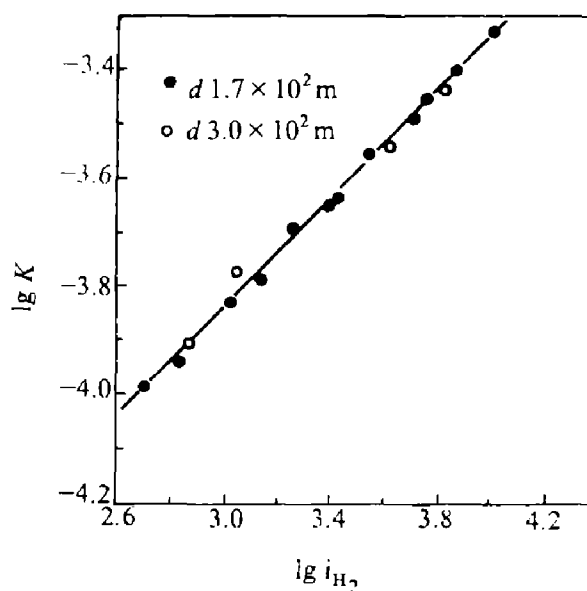


图 4 电极大小与传质结果的关系

2.4 温度的影响

在 5、15 及 25℃ 三种温度下, 分别实测了 $\lg K$ 与 $\lg i_{H_2}$ 的关系, 如图 5 所示。它表明, 在其它条件相同的情况下, 传质系数随温度的升高略有增大。温度对析气电极上传质过程的影响是复杂的。一方面, 温度升高, 一般能导致溶液中指示离子的扩散系数增大, 从而增大传质系数; 另一方面, 在水溶液体系中形成气泡时, 由于水的蒸发作用, 水蒸汽或多或少地进入气泡, 促进传质。但温度升高时, 水蒸汽压急剧增大, 使过程变得复杂。根据纯水中蒸汽压与温度的关系, 在较低的温度下 ($< 40^\circ C$), 蒸汽压低, 温度的影响也小, 由此推断, 实验结果中温度对传质系数的影响主要是由于增大了扩散系数引起的。

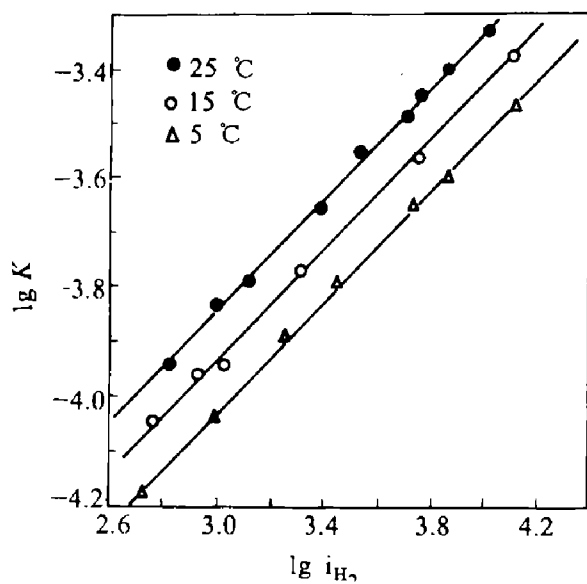


图5 温度与传质结果的关系

3 讨论

图2至图5的实验结果表明,在实验所控制的电流密度下,其 $\lg K - \lg I_{H_2}$ 呈线性关系,直线斜率为0.5。根据前面关于界面上气泡行为的研究结果^[8],这样的析氢速度范围位于界面上气泡的聚并区,电极界面上气泡成核后很少在界面上滑移,主要是通过气泡之间聚并长大后脱离界面。因此,指示离子向界面的传质主要是由气泡的聚并与脱离界面引起的。对于析气界面上的传质理论模型^[9],只考虑气泡聚并与脱离促进的传质时,指示离子的传质系数 K 为

$$K = 3^{1/2} \delta_N D^{1/2} n_c^{2/3} n^{1/2} q^{1/2} R_d^{-1/2} \quad (4)$$

式中 δ_N —边界层厚度;

D —指示离子的扩散系数;

n_c —每次聚并气泡的个数;

n —单位电极面积上任一时刻脱离气泡的个数;

q —单位电极面积上形成气泡的容积速度;

R_d —气泡半径

假定电解析氢时电流效率恒定或为100%,则由法拉第定律,氢气析出速度 q 与单位面积(m^2)上的电解电流 I_{H_2} 成正比

$$q = P I_{H_2} \quad (5)$$

式中 P —比例系数

由(4)、(5)式得

$$K = 3^{1/2} \delta_N D^{1/2} n_c^{2/3} n^{1/2} P^{1/2} I_{H_2}^{-1/2} R_d^{-1/2} \quad (6)$$

式中 参数 δ_N 及 D 已假定为在给定的实验条件下不变。根据前面对界面上气泡生长过程的观察结果,聚并气泡一般是在两个气泡之间进行,也可以认为 n_c 是常量。由于析氢电流密度较大,电极界面全部挤满了气泡,这时,界面上气泡密度与气泡大小已达到极限值,即 n 及 R_d 不再随电流密度而变化。Rousar^[10]在研究固体电极析气过程时也证实,当 $I_{H_2}^{1/2} < 10 A/m^2$ 时,脱离气泡的半径才随电流密度的明显变化而变化,当电流密度明显增大后,脱离气泡的半径便稳定在某一极限值而不再随电流密度的变化而变化。因此,(6)式可变成

$$K = [3^{1/2} \delta_N D^{1/2} n_c^{2/3} n^{1/2} P^{1/2} R_d^{-1/2}] I_{H_2}^{1/2} \quad (7)$$

上式中,除析氢电流外,位于方括号内的所有参数项为常量。因此, K 正比于 $I_{H_2}^{1/2}$,即 $\lg K$ 与 $\lg I_{H_2}$ 呈线性关系,直线斜率为0.5。显然,理论模型(4)式能很好地描述实验结果,从而验证了理论模型的正确性。模型(4)中除 q 外,其它参数对传质系数的影响将在后续工作中继续进行讨论。

上述讨论表明,在析气电极表面附近边界层中的流体流动影响传质速率,而流体流动主要受表面上气泡聚并和脱离界面而引起的,因此在电极界面上气泡的种种行为中,气泡聚并与脱离界面是促进传质过程的主要因素。

参考文献

- 1 Vogt H. Comprehensive Treatise of Electrochemistry, V. 6, New York: Plenum Press, 1983, 445
- 2 Chin Kwil, Joe J M *et al.* Electrochim Acta, 1988, 33(6): 769-779
- 3 Ibl N. Chemie. Ing. Techn., 1963, 35(5): 353-361
- 4 Ibl N, Venczel J. Metalloberfläche, 1970, 24: 365-420
- 5 Janssen L J J, Hoogland J G. Electrochim Acta, 1973, 18: 543-550
- 6 Yoshida Z. Bull. Chem. Soc. Jap., 1981, 54: 562-567

- 7 Shibata S. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1963, 36: 53-57
- 8 李新海等。见：全国第二届湿法冶金及第三届有色冶金物理化学学术会议论文集。长沙，中国有色金属学会及中国核学会，1991. 607-612
- 9 李新海等。见：全国第二届湿法冶金及第三届有色冶金物理化学学术会议论文集。长沙，中国有色金属学会及中国核学会，1991. 589-593
- 10 Rousar I, Cezner V. *Electrochim Acta*. 1975, 20: 289-293