

## Co(III)离子在二氧化铅电极上的阳极形成

金世雄\* 孙丰

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 二氧化铅电极 Co(II)离子 Co(III)离子

文献上曾报导过 Co(II)离子具有加速 PbO<sub>2</sub> 电极上氧阳极析出过程的作用<sup>[1]</sup>, 并表明当 Co(II)离子存在时, 氧的析出过程有可能通过表面吸附的高价钴氧化物氧化水分子而形成<sup>[1,2]</sup>。本文通过浓硫酸溶液中 Co(II)阳极氧化为 Co(III)以及 O<sub>2</sub> 阳极析出动力学研究, 表明了 O<sub>2</sub> 的析出和 Co(III)的形成是通过吸附在电极表面的高价钴(IV)的 OH 基配合物分别氧化水分子和 Co(II)离子形成的, 它与 Cr(III)<sup>[3]</sup>、Mn(II)<sup>[4]</sup> 离子的阳极氧化过程相类似, 而不是通过 Co(II)离子直接放电形成的。

本文利用文献<sup>[4]</sup>所述的研究方法, 在固定硫酸浓度(3.4 mol·kg<sup>-1</sup>)下, 研究 CoSO<sub>4</sub> 浓度(0.05—0.35 mol·dm<sup>-3</sup>)对于 O<sub>2</sub> 和 Co(III)阳极形成过程分别的影响, 在固定 CoSO<sub>4</sub>(0.2 mol·

dm<sup>-3</sup>)浓度下, 研究 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度(1.56—9.11 mol·kg<sup>-1</sup>)对上述两过程分别的影响。在前一实验中, 固定电极电位下, 所得 lg *i* ~ lg [Co<sup>2+</sup>] 图, 可得出以上两过程对于 [Co<sup>2+</sup>] 的分别的反应级数; 在后一实验中, 固定电极电位下, 得到的 lg *i* ~ lg *a<sub>w</sub>* 图, 可得到以上两过程对于水分子活度(*a<sub>w</sub>*)的反应级数。

实验所用试剂均为 AR 级试剂, 溶液由二次蒸馏水配制。二氧化铅电极表观面积为 0.92 cm<sup>2</sup> (基体为 φ = 0.5 mm 铂丝, 镀层厚 1.25 mm, 系 β-PbO<sub>2</sub> 电极, 镀制条件与文献<sup>[5]</sup>相同)。电极在试验前用与试验相同的电解液内阳极预极化, 使电极表面状态较为稳定, 测量过程中电极在电解槽内始终保持阳极极化状态, 以便在相同的表面状态下研究浓度或水分子活度对于过程的影响。试验温度为室温(20 ± 2°C)。

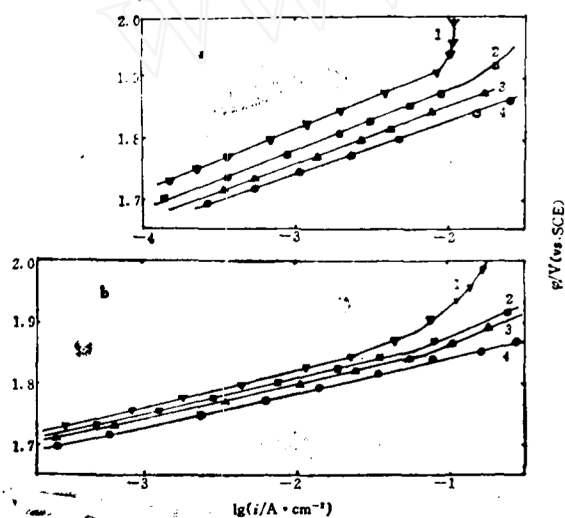


图1 CoSO<sub>4</sub> 浓度对于 Co<sup>2+</sup> 和 O<sub>2</sub> 的极化曲线的影响  
Fig.1 Partial polarization curves of Co<sup>2+</sup> and O<sub>2</sub> formation processes in 3.4 mol·kg<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + *x* mol·dm<sup>-3</sup> CoSO<sub>4</sub> solutions.  
(a) φ ~ lg *i*<sub>Co<sup>2+</sup></sub>, slope = 0.090—0.105 V;  
(b) φ ~ lg *i*<sub>O<sub>2</sub></sub>, slope = 0.055—0.056 V.  
Curves: *x*<sub>1</sub> = 0.0501; *x*<sub>2</sub> = 0.150; *x*<sub>3</sub> = 0.225; *x*<sub>4</sub> = 0.350

1991-12-28收到初稿, 1992-05-27收到修改稿。

## 结果与讨论

图1为在  $3.4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中含不同浓度  $\text{CoSO}_4$  时  $\text{Co}^{3+}$ (图1a)和  $\text{O}_2$ (图1b)的极化曲线。由图1可见,  $\text{O}_2$  和  $\text{Co}^{3+}$  的极化曲线的 Tafel 斜率分别为  $2.303RT/2\beta F$  和  $2.303RT/\beta F$ (其中  $\beta \approx 0.5$ )。即后者几乎为前者的两倍。氧的 Tafel 斜率与文献<sup>[1]</sup>得到的数值一致。在  $\text{Co}^{2+}$  离子浓度较稀的溶液中, 当电流密度(cd)较大时  $\text{O}_2$  和  $\text{Co}^{3+}$  的极化曲线均出现电位随 cd 的跃升现象, 当硫酸浓度增加时, 这一现象更为明显。在固定  $\text{CoSO}_4$  浓度下, 随着硫酸浓度的增加, 则  $\text{O}_2$  和  $\text{Co}^{3+}$  的极化曲线都平行地向高电位推移(图略), 当硫酸浓度增加时, 对于  $\text{O}_2$  的阻滞作用要远大于对  $\text{Co}^{3+}$  的阻滞作用, 因而硫酸浓度增加时, 使  $\text{Co}^{3+}$  的阳极电流效率增加。

从上面得到的  $\varphi \sim \lg i$  图中, 在固定电位下分别读取  $\lg i_{\text{O}_2}$  和  $\lg i_{\text{Co}^{3+}}$  值, 作出  $\lg i \sim \lg [\text{Co}^{2+}]$  和  $\lg i \sim \lg a_w$  图(见图2和图3)(不同浓度  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中水分子活度  $a_w$  可由渗透系数  $\phi$  计算, 对于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,  $\lg a_w = -0.023472m\phi$ , 其中  $m$  为质量摩尔浓度,  $\phi$  可从手册上查到<sup>[6]</sup>)。由图2、图3可知,  $\text{Co}^{3+}$  的阳极形成和  $\text{O}_2$  的析出过程对于  $[\text{Co}^{2+}]$  和  $a_w$  的定量关系为

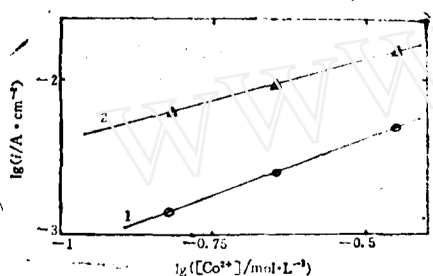


图2 固定电位下  $\lg i \sim \lg [\text{Co}^{2+}]$  关系曲线  
Fig.2  $\lg i \sim \lg [\text{Co}^{2+}]$  relationships at constant potential, Solutions,  $3.4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CoSO}_4$  ( $x=0.05-0.35$ )  
1)  $\lg i_{\text{Co}^{3+}} \sim \lg [\text{Co}^{2+}]$   
( $\varphi=1.80\text{V}$ ), slope=1.5  
2)  $\lg i_{\text{O}_2} \sim \lg [\text{Co}^{2+}]$  ( $\varphi=1.80\text{V}$ ), slope=1.0

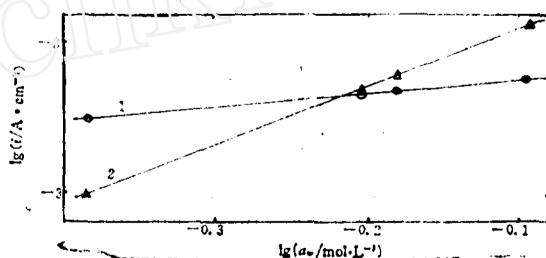


图3 固定电位下  $\lg i \sim \lg a_w$  关系曲线  
Fig.3  $\lg i \sim \lg a_w$  relationships at constant potential. Solutions,  $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CoSO}_4 + x\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $x=1.556-9.110$ )  
1)  $\lg i_{\text{Co}^{3+}} \sim \lg a_w$  ( $\varphi=1.85\text{V}$ ), slope  $\approx 1.0$   
2)  $\lg i_{\text{O}_2} \sim \lg a_w$  ( $\varphi=1.80\text{V}$ ), slope  $\approx 4.0$

$$i_{\text{Co}^{3+}} \propto [\text{Co}^{2+}]^{1.5} a_w; \quad i_{\text{O}_2} \propto [\text{Co}^{2+}] a_w^4$$

综合以上实验结果, 对于  $\text{O}_2$  和  $\text{Co}^{3+}$  的阳极形成, 由实验得到的动力学方程可以分别表示如下:

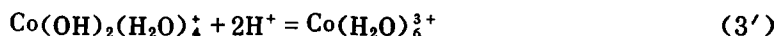
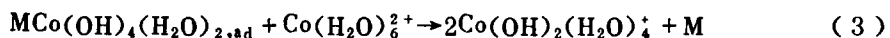
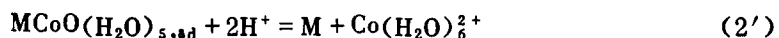
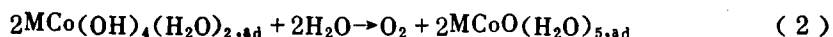
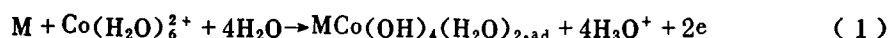
$$i_1(\text{O}_2) = k_1 a_w^4 [\text{Co}^{2+}] \exp 2\beta\varphi F/RT$$

$$i_2(\text{Co}^{3+}) = k_2 a_w [\text{Co}^{2+}]^{1.5} \exp \beta\varphi F/RT$$

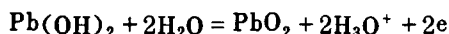
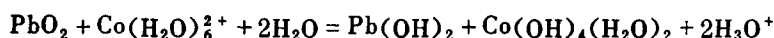
由此可见, 增加  $\text{CoSO}_4$  浓度或增加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度(即降低水分子活度), 将有利于增加  $\text{Co}^{3+}$  的阳极形成电流效率。

通过对以上实验结果的分析,  $\text{O}_2$  的析出与  $\text{Co}^{3+}$  的形成可假设是通过吸附在电极表面的

高值钴(IV)的 OH、H<sub>2</sub>O 混配合物氧化的机理, 即



其中 M 表示在 PbO<sub>2</sub> 表面进行反应的活性位置。步骤(1)可以是以下两步合成的结果, 即



电极表面 PbO<sub>2</sub> 首先使 Co(II) 氧化为 Co(IV), 成为吸附在表面的中间物, 产物 Pb(OH)<sub>2</sub> 在阳极表面电化学氧化为 PbO<sub>2</sub>。而 O<sub>2</sub> 的析出和 Co(III) 的形成则分别是通过以上 Co(IV) 中间物氧化水分子和 Co(II) 得到的。根据实验所得动力学数据, 我们假定以上反应历程中, 除步骤(1)、(2)、(3)均为慢速步骤外, 其余均为快速步骤。这时只要考虑由步骤(1)生成的中间基(设其复盖度为 θ)在电极上的平衡, 此中间基为步骤(2)、(3)两平行步骤所共有, 则类似于文献<sup>[4,7]</sup>所作的推导, 当 k<sub>1</sub> < k<sub>3</sub> ≪ k<sub>2</sub> 时, 可得到 O<sub>2</sub> 和 Co<sup>3+</sup> 的分别的动力学方程为

$$i_1(\text{O}_2) = k_1^0 [\text{Co}^{2+}] a_w^4 \exp 2\beta\phi F/RT \quad (4)$$

$$i_2(\text{Co}^{3+}) = k_3^0 k_1^0 \frac{1}{2} k_2^0 \frac{1}{2} [\text{Co}^{2+}]^{1.5} a_w \exp \beta\phi F/RT \quad (5)$$

以上式中: k<sub>1</sub> 为步骤(1)(当 θ → 0 时)的反应速度, k<sub>2</sub> 为步骤(2)(当 θ → 1 时)的反应速度, k<sub>3</sub> 为步骤(3)(当 θ → 1 时)的反应速度 k<sub>1</sub><sup>0</sup>、k<sub>2</sub><sup>0</sup> 和 k<sub>3</sub><sup>0</sup> 分别为步骤(1)、(2)和(3)的反应速度常数。

在上述假定下的推导结果中, 对于 O<sub>2</sub> 和 Co<sup>3+</sup> 的动力学方程式, 无论在 Tafel 斜率上或对于 [Co<sup>2+</sup>] 和 a<sub>w</sub> 的反应级数上均与实验结果一致, 表明了 PbO<sub>2</sub> 电极上, 在溶液中 Co<sup>2+</sup> 离子存在情况下, O<sub>2</sub> 与 Co<sup>3+</sup> 的阳极形成是通过以上反应机理进行是可能的。同时也表明了像 Co<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup><sup>[4]</sup>、Cr<sup>3+</sup><sup>[3]</sup> 这类阳离子的阳极氧化, 由于受到阳极表面电场的排斥效应, 要在阳极表面首先直接放电发生电荷的转移是困难的, 而通过阳极表面 OH 基或某些高价过渡元素的 OH 基配合物氧化, 则在动力学上比较有利。

R. Boggio<sup>[8]</sup> 等人在研究 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极上 O<sub>2</sub> 的阳极析出过程时, 亦表明了认为 O<sub>2</sub> 的析出是通过 Co(IV) 产生。因此, 很可能当溶液中 Co<sup>2+</sup> 离子浓度较大时, 这时 PbO<sub>2</sub> 阳极表面存在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的吸附层或沉积层, 其析氧的机理将与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极相类似。

### 参 考 文 献

- 1 Koch D F A. *Australian J. Chem.*, 1959, 12: 127-37
- 2 Turyan Ya I, Gershkovich I A. *J. Appl. Chem. USSR*, 1956, 29: 600-6
- 3 石志超, 廉天英, 朱荣昭. 第四届全国电化学会议论文摘要(五), 序号 5013, 武汉, 1987.
- 4 金世雄, 马克斯, 周文峰. 南开大学学报(自然科学版), 1991, (3): 41-46
- 5 金世雄, 朱荣昭等. 中国科学院应用化学研究所集刊, 1966, 16: 34-43
- 6 Robinson R A, et al. *Electrolyte solution*, London Butterworths Scientific Publication, 1955, 462
- 7 朱荣昭, 金世雄等. 中国科学院应用化学研究所集刊, 1966, 16: 1-7
- 8 Boggio R, et al. *J. Appl. Electrochem.*, 1987, 17: 828-846

# ANODIC FORMATION OF THE $\text{Co}^{3+}$ ION AT $\text{PbO}_2$ ANODE IN CONCENTRATED $\text{H}_2\text{SO}_4$ SOLUTIONS

Jin Shixiong\*    Sun Feng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing 300071)

## ABSTRACT

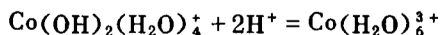
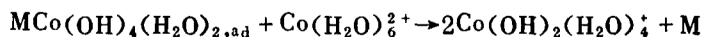
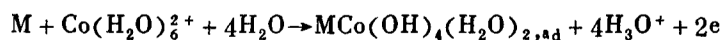
The kinetic data related respectively to  $\text{Co}^{3+}$  anodic formation and  $\text{O}_2$  anodic evolution at  $\text{PbO}_2$  anode in  $3.4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4 + x\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CoSO}_4$  ( $x = 0.0501 - 0.350$ ) and  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CoSO}_4 + x\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $x = 1.556 - 9.110$ ) solutions were obtained by method of resolving the steady-state polarization curves. Steady-state  $\varphi \sim \lg i$  relationships for  $\text{Co}^{3+}$  anodic formation reaction Tafel slope is close to  $2.303RT/\beta F$ , whereas for  $\text{O}_2$  anodic evolution it is close to  $2.303RT/2\beta F$  (with  $\beta \approx 0.5$ ).

It is shown by experiment that the anodic formation of  $\text{Co}^{3+}$  and  $\text{O}_2$  anodic evolution at  $\text{PbO}_2$  anode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions are described by the equations:

$$i_1(\text{O}_2) = k_1 a_w^4 [\text{Co}^{2+}] \exp 2\beta\varphi F/RT$$

$$i_2(\text{Co}^{3+}) = k_2 a_w [\text{Co}^{2+}]^{1.5} \exp \beta\varphi F/RT$$

The experimental results may be explained by adopting the following scheme of electrode reactions



where M is an adsorption site on the  $\text{PbO}_2$  anode.

**Keywords:**  $\text{PbO}_2$  anode,  $\text{Co}(\text{II})$  ion,  $\text{Co}(\text{III})$  ion