

2020-06-28

Electrochemical Oxidation of Metal Chromium in sodium Hydroxide Aqueous Solution

Ping HAN

Hai-tao FENG

1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining 810008, China; 03fht@163.com

Ya-ping DONG

Sen TIAN

Bo ZHANG

Wu LI

Recommended Citation

Ping HAN, Hai-tao FENG, Ya-ping DONG, Sen TIAN, Bo ZHANG, Wu LI. Electrochemical Oxidation of Metal Chromium in sodium Hydroxide Aqueous Solution[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(3): 413-421.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190710

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss3/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190710

Article ID:1006-3471(2020)03-0413-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(3): 413-421

Http://electrochem.xmu.edu.cn

氢氧化钠水溶液体系中金属铬的 电化学氧化过程

韩平^{1,2,3}, 冯海涛^{1,2*}, 董亚萍^{1,2}, 田森^{1,2,3}, 张波^{1,2}, 李武¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 铬铁电氧化溶出技术是一种全新的制备铬酸钠的方法, 具有反应条件温和、过程可控、工艺环保等优点, 然而金属铬在 NaOH 水溶液中的电化学氧化过程尚不明确. 本文采用循环伏安法(CV)和阳极极化法(LSV)对金属铬在 NaOH 水溶液中的电化学氧化过程进行研究. 使用 EDS、SEM、XRD 和 XPS 对电解前后的金属铬表征, 判断中间物的产生, 使用紫外可见分光光度计验证电解液中生成了铬酸钠. 结果表明, 金属铬和中间产物 Cr(OH)₃ 可能依次发生电化学氧化直接生成 Na₂CrO₄, 阳极极化为金属铬的活化. 随着 NaOH 溶液浓度的增加, Cr(OH)₃ 和 Na₂CrO₄ 的生成量在增加, 金属铬电化学氧化制备铬酸钠的适宜条件为碱浓度 ≥ 2 mol·L⁻¹, 阳极电势 ≥ 1.6 V (vs. SCE).

关键词: 金属铬; NaOH 水溶液; 电化学氧化; 循环伏安; 阳极极化

中图分类号: O646; TQ151

文献标识码: A

铬酸盐作为铬盐的母系产品是国民经济发展中不可或缺的重要的化工原料, 其下游产品涉及国民经济 15% 的商品品种^[1-2]. 目前, 铬酸盐的主要生产方式为铬铁矿无钙氧化焙烧法^[3-4], 虽然它相比传统的铬铁矿有钙焙烧减少了排渣量^[5], 但反应后期铬的利用率低. 由于铬酸盐在生产过程中污染问题突出, 中国科学院青海盐湖研究所冯海涛^[6-7]等人开发了铬铁电氧化法, 该方法以铬铁为阳极、不锈钢为阴极, 在氢氧化钠水溶液中发生电化学氧化制备铬酸钠. 其优点是反应条件温和, 铬的利用率高, 反应过程可控, 副产品氢气和 Fe(OH)₃ 的价值高, 但其现存的问题是 Cr(0)到 Cr(VI)的电氧化过程尚不明确. 为了解决上述问题, 本文对金属铬在氢氧化钠溶液中的电化学氧化过程进行了研究.

金属铬电化学氧化的研究分为酸性体系和碱性体系, 由于不锈钢在稀酸中的耐腐蚀性很大程度上依赖于钝化膜中氧化铬的存在, 大部分工作者研究酸性体系中金属铬^[11-10]、不锈钢^[11-13]及 Fe-Cr^[14-15]合金的腐蚀行为, 而碱性体系中金属铬的电化学氧化^[11,10,16-17]研究相对较少. 对金属铬在碱性溶液中

电化学氧化的研究, 普遍用到的电化学法有阳极极化法^[11,10,16]、阻抗法^[11,17]等. Armstrong 等人^[10]研究发现金属铬电极表面有一层薄的氧化物. Agrawal 等人^[16]推测出纯金属铬在 10 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中由氧化物 Cr₂O₃ 生成产物 Na₂CrO₄, 同时, CrO₃³⁻ 发生电化学反应生成 CrO₄²⁻. Armstrong 和 Agrawal 等人都得出有氧化物生成, 而 Knoedler 等人^[17]通过交流阻抗法对 Cr(0)的电化学氧化行为进行研究, 发现其中存在六个时间常数. 近几年, 张波等^[11]人发现 Cr(0)容易在氢氧化钠水溶液中发生电化学氧化.

尽管研究者采用不同的电化学方法对金属铬在碱性溶液中的电化学氧化行为进行了初步研究, 但是金属铬在碱性溶液中具体氧化过程的系统研究仍然较少. 因此, 本文通过控制电势范围采用循环伏安法和稳态极化曲线法对氢氧化钠溶液体系中金属铬的电化学氧化过程进行研究.

1 实验

1.1 试剂和仪器

丙酮(分析纯, 四川西陇化工有限公司), 无水

乙醇(分析纯,天津市博华通化工产品销售中心),氢氧化钠(分析纯,天津市大茂化学试剂厂),铬酸钠(光谱纯,天津市光复精细化工研究所).

金属铬电极(纯度 > 99%, $\phi = 3$ mm,盐城骄远分析仪器有限公司),Pt片(213型上海越磁电极材料有限公司),饱和甘汞电极,50 mL 密封型单水浴电解池购自天津艾达恒晟科技发展有限公司,PGSTAT128N 电化学工作站(瑞士万通公司),DC-0506 低温恒温槽(北京华圣科仪实验设备有限公司),KH-50B 型超声波清洗器(昆山禾创超声仪器有限公司),金相试样抛光机 P-1 型(莱州莱洛特试验仪器有限公司),JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社),Oxford series 型能谱仪(英国牛津仪器公司),X Pert PRO 型 X-ray 衍射仪(Cu 靶,荷兰帕纳科公司),PHI-5702 型 X 射线光电子能谱(美国物理电子公司),TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计.

1.2 电化学测试

采用密封型单水浴电解池,以金属铬电极为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,不同浓度氢氧化钠溶液为电解质溶液.本文中所有电极电位,均是相对 SCE 电极电位而言.

测试前,使用金相抛光仪器对金属铬抛光.铂片和抛光后的金属铬依次在乙醇、丙酮和二次蒸馏水中超声 10 min.对金属铬电极进行阴极极化,在 -1.5 V(vs. SCE)下,恒电位电解 15 min,金属铬电极表面的氧化物被还原,确保电极表面重现性.在循环伏安测试中,扫描速率均为 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电解液预热 15 min 后开始测试,取 3 次循环伏安扫

描后稳定数值.稳态线性极化曲线测试中,扫描速率 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电解液预热 15 min 后开始测试.所有实验均在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下进行.

1.3 表征方法

金属铬在 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中进行恒电位电解,电极电势为 1.0 V,电解时间 30 min.电解完成后,通过电子扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)、X 光电子能谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)对电极表征,通过紫外可见分光光度计对电解溶液进行表征.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线

金属铬电极在不同浓度 NaOH 溶液体系中的循环伏安曲线如图 1 和图 2 所示.总体来看,随着 NaOH 溶液浓度从 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,金属铬的析氧电位逐步提前并出现了明显的两个氧化峰和两个还原峰.

为了找出这几个氧化还原峰之间的对应关系,作者分别测定了改变正向截止电位,不同扫描范围内金属铬电极在 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的循环伏安曲线,结果见图 3.三条曲线的起始电位皆为 -1.30 V.曲线 a 正向截止电位为 1.05 V,此时 O1 峰已经出现.曲线 b 的正向截止电位为 1.20 V,此时不仅 O1 出现,O2 和 R2 也出现了,说明 O2 和 R2 是对应的氧化还原峰.曲线 c 的正向截止电位为 1.30 V,此时除了上述已出现的峰之外,出现了新的还原峰 R3.

当 NaOH 溶液浓度很低($c_1 = 0.01$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0.1$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时,在低电势范围内金属铬的循环伏安曲线中出现了两个氧化峰 O1、O2 和两个还原峰

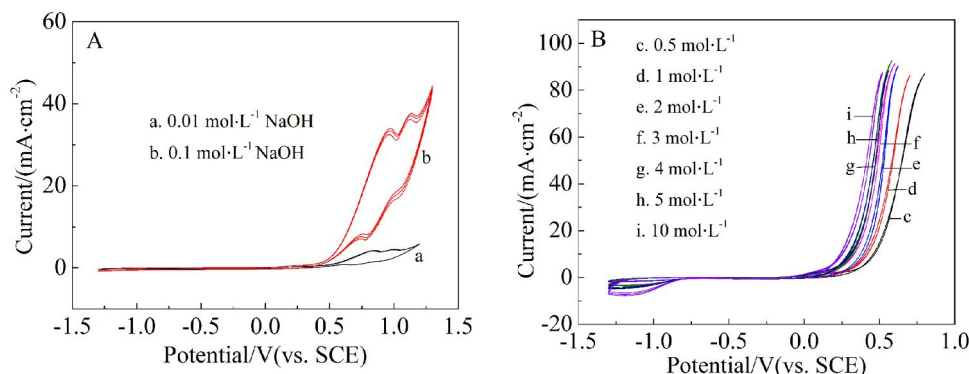


图 1 金属铬电极在 $0.01 \sim 0.1$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A)和 $0.5 \sim 10$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B)的 NaOH 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of metal chromium electrode in $0.01 \sim 0.1$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (A) and $0.5 \sim 10$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (B) NaOH aqueous solutions

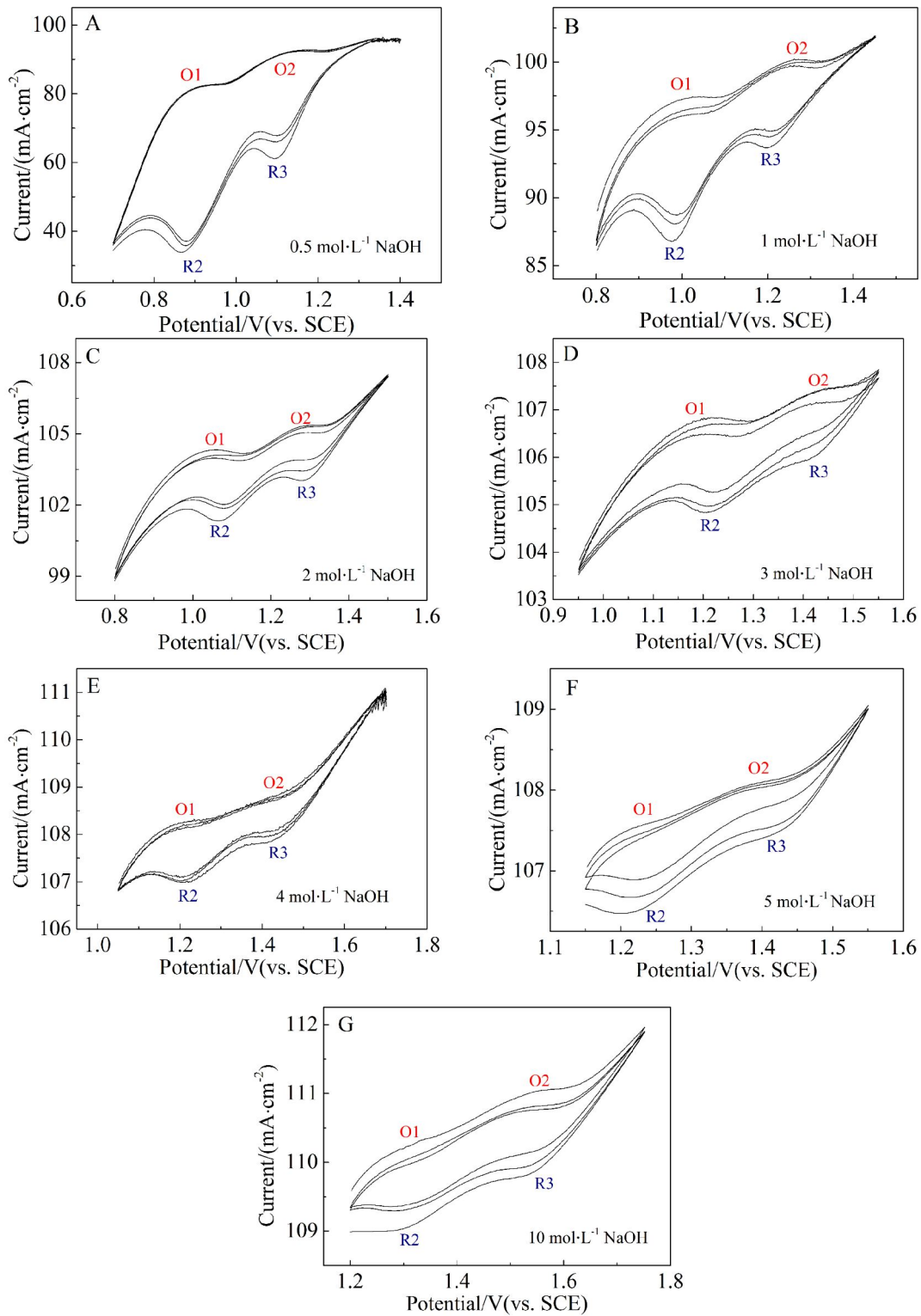


图2 金属铬电极在不同浓度(A-G:0.5 mol·L⁻¹ ~ 10 mol·L⁻¹)的NaOH溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetric curves of metal chromium electrode in different concentrations (A-G: 0.5 mol·L⁻¹ ~ 10 mol·L⁻¹) of NaOH aqueous solutions.

R2, R3, 结果如图 1(A). 电势从 -1.3 V 开始向电势正方向扫描, 当电势范围在 -1.3 V ~ +0.25 V 内电

流密度基本没有变化, 说明电极表面有氧化物生成, 阻碍了金属铬的正常溶解. 三价铬离子在水溶

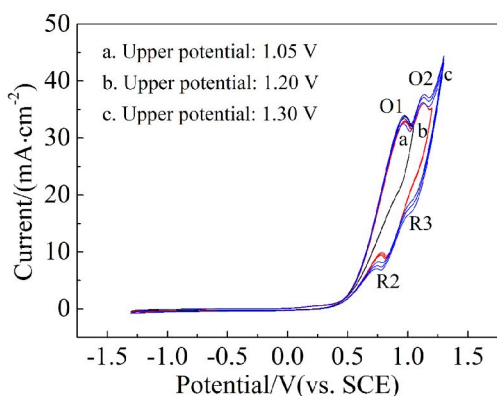


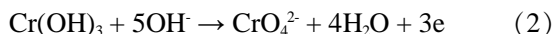
图 3 金属铬电极在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中不同正扫描截止电位下的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of metal chromium electrode in 0.1 mol·L⁻¹ NaOH aqueous solution with different positive limits of potential excursion range

液中性质稳定, 它有极大的生成配位化合物的能力, 在碱性溶液中 Cr³⁺ 容易发生水解生成 Cr(OH)₃ 的水合物^[18]. 推测是 Cr(OH)₃ 覆盖在电极表面同时电极表面未发生反应导致电流密度没有明显变化. Armstrong 等人^[10]研究金属铬在 NaOH 溶液中的电化学氧化过程, 发现金属铬在其表面上具有薄的氧化物层^[19]. 在电势较高的情况下, 出现了 O1、O2 并有氧气析出. 根据 O1 的电势值 (当 c₁ = 0.01 mol·L⁻¹ 时, E_{O1} = 0.85 V; 当 c₂ = 0.1 mol·L⁻¹ 时, E_{O1} = 0.97 V), 推测发生的反应如下^[20]:



由于金属铬电极表面和 NaOH 溶液之间存在空隙, 所以发生了 Cr(0)一步电氧化生成 Cr(VI)的反应. 图 1(A)的循环伏安曲线中没有观察到对应的还原峰 R1, 说明 Cr(VI)很难发生电化学还原直接生成 Cr(0). 当 c₁ = 0.01 mol·L⁻¹ 时, E_{O2} = 1.00 V (当 c₂ = 0.1 mol·L⁻¹ 时, E_{O2} = 1.13 V), 根据 Agrawal 等人^[16]的研究, 推测发生的具体反应如下:



当电势足够正时, 电极表面的 Cr(OH)₃ 会发生溶解并生成铬酸钠, 同时, 能够看出电极表面凹凸不平, 电解液变黄. 当 NaOH 溶液浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 时, 电势扫描至 1.2 V, 电势开始换向, 进行反向扫描 (当 NaOH 溶液浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 时, 电势从 1.3 V 反向扫描), 依次出现了还原峰 R3、R2. 当 NaOH 溶液浓度为 0.01 mol·L⁻¹, 电势值大于 1.11 V (NaOH 溶液浓度为 0.1 mol·L⁻¹, 电势值大于 1.30 V) 时, 电

流密度迅速上升, 电极表面有氧气析出, 同时有铬酸盐的生成, CrO₄²⁻ 在阳极上形成了吸附性的化合物, 推测 R3 发生的反应为铬酸钠的脱附^[18,21]. 为了验证 R3 为铬酸钠的脱附, 测定了加入 0.001 mol·L⁻¹ 铬酸钠对金属铬在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中循环伏安曲线的影响, 结果如图 4 所示. 相比金属铬在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的循环伏安曲线, 当向电解液中加入 0.001 mol·L⁻¹ Na₂CrO₄ 时, R3 的峰面积明显增大, 说明溶液中铬酸钠的存在使电极表面附着的铬酸钠更容易发生脱附. 当 c₁ = 0.01 mol·L⁻¹ 时, E_{R2} = 0.68 V (当 c₂ = 0.1 mol·L⁻¹ 时, E_{R2} = 0.78 V), R2 发生反应如下:



相比 0.01 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 金属铬在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中的氧化峰、还原峰更加显著 (峰电流密度迅速增大, 峰面积增大), 可以说明 OH⁻ 浓度的增加有利于 CrO₄²⁻ 的生成和氧气的析出, 结果如图 1(A)所示.

当 NaOH 溶液浓度较高 (c = 0.5 mol·L⁻¹ ~ 10 mol·L⁻¹) 时, 低电势范围内金属铬的循环伏安曲线中主要发生析氧反应和 Cr(OH)₃ 氧化物的生成, 结果如图 1(B)所示. 随着 NaOH 溶液浓度从 0.5 mol·L⁻¹ 增加到 10 mol·L⁻¹, 析氧电位向负移动导致析氧反应提前发生, 同时反应十分剧烈. NaOH 溶液浓度较高时, 电极表面附近的 OH⁻ 发生电化学氧化析出大量的 O₂ 使得电极表面附近的 OH⁻ 浓

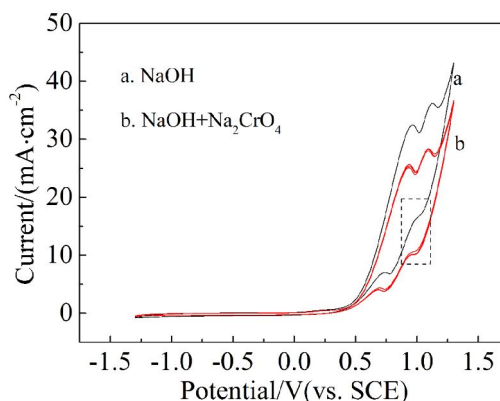


图 4 金属铬电极在 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液中加入 0.001 mol·L⁻¹ Na₂CrO₄ 的循环伏安图

Fig. 4 Cyclic voltammetric curves of metal chromium electrode in 0.1 mol·L⁻¹ NaOH aqueous solution with or without the addition of 0.001 mol·L⁻¹ Na₂CrO₄ solution

度迅速下降. 最终氧化峰 O1、O2 和还原峰 R2、R3 对应的电势正移, 同时, 氧化峰、还原峰的峰值电势和峰值电流随扫描次数而发生变化, 说明 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的不断生成和消耗使电极表面状态在不断发生变化, 如图 2 所示.

当 NaOH 溶液浓度很低 ($c_1 = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 完成循环伏安扫描后电极表面仅有少量黄色铬酸钠析出, 并且 O1 峰和 O2 峰对应的峰电流密度明显小于 NaOH 溶液浓度较高 ($c = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时的 O1 峰和 O2 峰对应的峰电流密度, 如图 1 和图 2. 这是由于 NaOH 溶液浓度很低时, 析氧电位较正, 析氧电位和 O1 峰、O2 峰的电位接近, 生成铬酸钠的反应不明显. 当 NaOH 溶液浓度较高 ($c = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 由于析氧电位的负移和电极表面附近 OH^- 的浓度迅速降低, 析氧电位和 O1 峰、O2 峰的电位值相差越来越大, O1 峰和 O2 峰对应的峰电流密度不断增加, 生成铬酸钠的反应更加明显, 如图 2 所示. 图 2 中随着 NaOH 溶液从 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电流密度迅速增大, 说明生成铬酸钠的反应更明显; 当 NaOH 溶液浓度从 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 电流密度变化不大. 因此, 当 NaOH 溶液浓度大于等于 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 生成铬酸钠的反应比较明显.

随着 NaOH 溶液浓度从 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 完成循环伏安曲线扫描的 NaOH 电解液逐渐变黄, 发生这一现象可能有两个原因: 1) 随着浓度的升高, 电势的扫描范围也在变宽, 高电势有利于铬酸钠的生成. 2) 尽管随着 NaOH 溶液浓度的升高使得阳极表面消耗大量的 OH^- 放出大量的 O_2 , 但是电极表面还有大量未被消耗完的 OH^- , 它们有利于铬酸钠的生成.

2.2 稳态极化曲线

图 5 为金属铬电极在不同浓度的 NaOH 溶液体系中的极化曲线. 由图 5 可见, 金属铬电极在 NaOH 溶液中出现活化现象.

金属铬在 NaOH 溶液中的极化包括氧的去极化和金属铬的活化两部分. 阴极还原区, 由于氢离子的浓度较小, 析氢反应的电位较负, 溶解在 NaOH 溶液中的氧气消耗阳极反应产生的电子与 H_2O 发生不可逆的还原反应, 反应式如下:



随着电势的正向移动电流密度不断减小, 当电流密

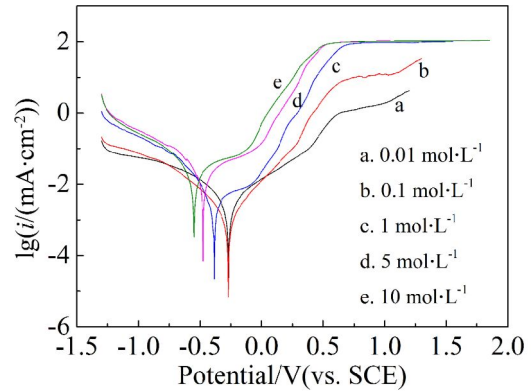
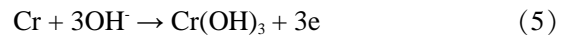


图 5 金属铬电极在不同浓度 NaOH 溶液中的稳态极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of metal chromium electrode in different concentrations of NaOH aqueous solutions

度到达最低点时对应的电势为腐蚀电势, 此时金属铬上发生的共轭反应是金属铬的溶解及 O_2 的还原. 活化区, 到达电流密度最低点后, 随着电势的增加, 电流密度迅速上升, 金属铬发生溶解生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 是通过两步反应生成的: 1) $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$; 2) $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$. 金属铬溶解时发生的总反应式如下:



随后, 随着电势的变正电极表面放出氧气, 电流密度随着电势的正移迅速上升, 表现为斜率明显大于之前金属铬溶解生成氧化水合物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 当电势达到一定值时, 金属铬透过疏松的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 生成黄色的铬酸钠, 同时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 发生溶解也会生成铬酸钠. 在该电势范围内, 铬酸钠生成的同时 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 也在不断地生成, 由于碱液的浓度较低 ($c_1 = 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_2 = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的生成速度缓慢, 同时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 对金属铬的溶解没有明显的阻碍作用; 当 NaOH 溶液浓度较高 ($c_3 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_4 = 5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_5 = 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, OH^- 浓度的增加加速了金属铬发生电化学氧化生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 电极表面的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 积累到一定数量阻碍了金属铬的正常溶解. 此时, 金属铬的溶解基本与电势无关, 表现出电流密度没有明显变化. 当电势更正时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的溶解速率大于生成速率, 电流密度又再次上升.

2.3 电解前后金属铬电极以及电解后电解溶液的表征

由于金属铬在低碱溶液中电化学氧化发生较

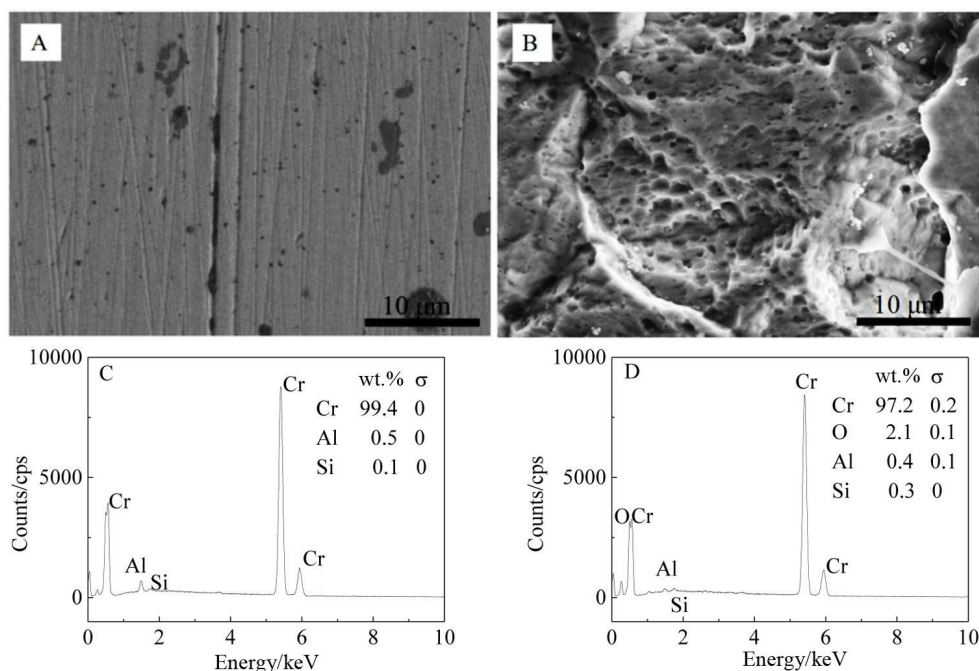


图 6 电解前(A,C)后(B,D)金属铬电极的形貌及能谱

Fig. 6 Morphologies (A, B) and EDS spectra (C, D) of metal chromium electrode before (A, C) and after (B, D) the electrolysis

缓慢, 不易表征出电解完成后电极表面生成的氧化物层. 因此, 选择金属铬在 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中进行恒电位电解, 电极电势为 1.0 V , 电解时间 30 min . 电解完成后电极表面凹凸不平, 对该电极表面进行 SEM、EDS、XRD 和 XPS 分析, 结果如图 6 和图 7 所示.

图 6(A)和图 6(B)所示为 SEM 的表征结果. 电解前金属铬表面基本光滑平整, 细长的直线是打磨电极所留下的划痕, 结合 EDS 的结果判断黑色区域为超声清洗后残留的抛光剂 Al_2O_3 , 如图 6(A)和图 6(C). 由于抛光剂的颗粒细小采用超声清洗, 虽可以清洗掉附着在电极表面大量的 Al_2O_3 , 但仍有极少的 Al_2O_3 存在于电极表面. 由于残留的 Al_2O_3 在 $10 \mu\text{m}$ 下才能观察到, 并且 EDS 的结果显示 Al 的百分含量很低, 所以抛光剂对电极发生电氧化的影响可以忽略不计. 电解后阳极表面出现许多小孔, EDS 的表征中相比电解前的金属铬电极出现了新的元素 O, 初步推测可能存在 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 如图 6(B)和图 6(D).

图 7(A)所示 XRD 分析结果, 在 44.4° 处存在一个明显的金属铬(110)衍射峰, 64.6° 处存在一个较弱的金属铬(200)峰, 同时, 在 XRD 图谱低角度区存在一个较大的鼓包, 说明该沉积层中主要物

质都以无定型形式存在, 初步推测该鼓包可能是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$. 图 7(B)为 XPS 扫描的全谱图, 从图中看出主要元素分别为 C、O 和 Cr. 图 7(C)为 Cr 在 $2p$ 区间的 XPS 分析测试结果. 该区间出现了明显的自旋-轨道偶合能级分裂谱线. 对该曲线进行分峰和拟合, 获得峰 a、峰 b、峰 c 和峰 d. 峰 a 和峰 c 的结合能分别为 574.4 eV 和 583.6 eV , 均与 $\text{Cr}(0)$ 对应, 峰 b 和峰 d 的结合能分别为 577.0 eV 和 586.3 eV , 均与 $\text{Cr}(\text{III})$ 对应^[22]. 检测到金属铬的原因可能是, 虽然金属铬发生电化学氧化生成了 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, 但是 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 没有完全覆盖电极可以检测到基底的金属铬.

由于金属铬在低碱溶液中电化学氧化生成的铬酸钠很少. 因此, 选择金属铬在 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中进行恒电位电解, 电极电势为 1.0 V , 电解时间 30 min . 为了测定出电解液中存在铬酸钠, 使用紫外可见分光光度计分别对完成电解实验后的电解溶液、配制的一定浓度的铬酸钠溶液以及 NaOH 溶液进行测定, 结果如图 8 所示.

从图中看出, 曲线 a(电解后的电解液)和曲线 b($0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CrO_4 溶液)吸收光谱的形状、吸收峰的位置等相似, 曲线 c($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液)相比曲线 a 和曲线 b 并没有出现明显的吸收光谱.

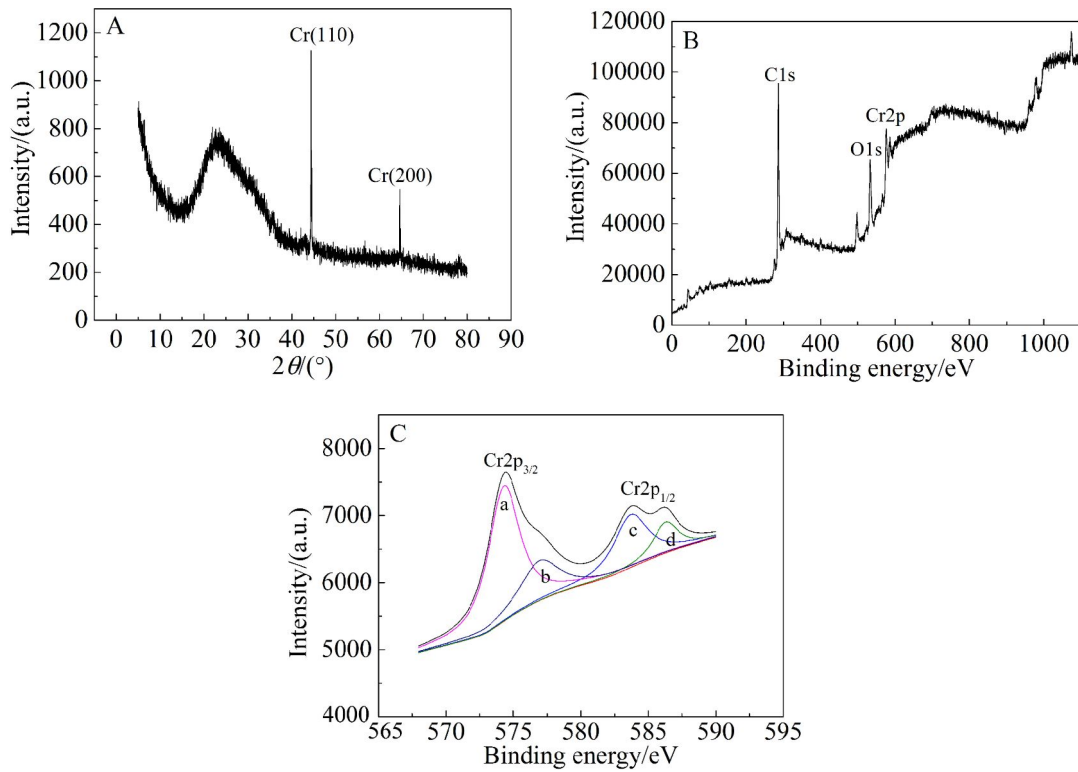


图 7 电解后金属铬的 XRD(A)及 XPS(B, C)分析. 图(C)的分峰拟合中: Cr(0)(峰 a、峰 c); Cr(III)(峰 b、峰 d)

Fig. 7 XRD pattern (A), XPS survey (B) and Cr 2p (C) spectra of metal chromium electrode after the electrolysis. The curve-fitting peaks in (C), Cr(0): Peak a, Peak c; Cr(III): Peak b, Peak d

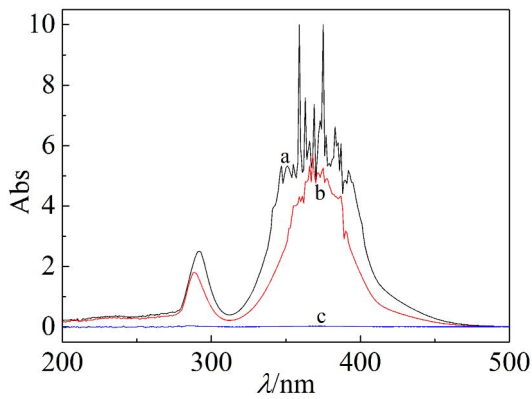


图 8 电解后电解液的紫外光谱分析: 曲线 a, 电解后的电解液; 曲线 b, 0.001 mol·L⁻¹ Na₂CrO₄ 溶液; 曲线 c, 10 mol·L⁻¹ NaOH 溶液

Fig. 8 UV spectra. Electrolyte solution after electrolysis (Curve a); 0.001 mol·L⁻¹ Na₂CrO₄ solution (Curve b); 10 mol·L⁻¹ NaOH solution (Curve c)

因此, 验证了完成电解后电解液中有铬酸钠的生成.

3 结论

1) Cr(0)容易在氢氧化钠水溶液体系中发生电

化学氧化, 电化学氧化过程中同时生成不溶于 NaOH 溶液的 Cr(OH)₃ 氧化层和可溶的铬酸钠. 随着电极电位正移, 透过疏松的 Cr(OH)₃, 金属铬可直接发生电化学氧化生成铬酸钠, 同时, Cr(OH)₃ 继续发生电化学氧化溶解生成铬酸钠. 因此, Cr(0)在 NaOH 水溶液中存在两种电化学氧化生成 Cr(VI) 的途径: 由 Cr(0)直接氧化生成 Cr(VI)或通过 Cr(0) → Cr(OH)₃ → Cr(VI)两步氧化生成 Cr(VI). 通过金属铬制备铬酸钠的适宜条件为: NaOH 溶液浓度大于等于 2 mol·L⁻¹, 阳极电势不低于 1.6 V(vs. SCE).

2) 极化分为两部分: 氧的去极化和金属铬的活化过程. Cr(0)的极化过程中, 当 NaOH 溶液浓度很低时, Cr(OH)₃ 的生成量少, 对金属铬的溶解没有明显的阻碍. 同时, 由于 OH⁻ 浓度较低, 铬酸钠的生成量较少. 当 NaOH 溶液浓度较高时, Cr(OH)₃ 的生成量明显增加. 虽然 Cr(OH)₃ 阻碍了 Cr(0)的正常溶解, 但当电势足够正时, Cr(OH)₃ 会发生溶解, 同时通过疏松的氧化层金属铬也会发生溶解. 此时, OH⁻ 浓度很高, 铬酸钠的生成量迅速上升.

参考文献(References):

- [1] Zhang B (张波). Electrochemical oxidation and reduction of chromium in aqueous solution & preparation of chromium materials[D]. Beijing: Qinghai Institute of Salt Lakes (Chinese Academy of Sciences), 2017.
- [2] Ding Y(丁翼), Ji Z(纪柱). Production and application of chromium compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002.
- [3] Peng Z D(彭忠东), Hu G H(胡国华). A roasting method to prepare chromate from carbon ferrochrome: China, 200910044609.8[P]. 2011-05-04.
- [4] Wang J L, Hu G R, Peng Z D, et al. Novel method to prepare sodium chromate from carbon ferrochrome[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3820-3826.
- [5] Zhang S L(张树龙). Research progress of cleaner production technology of chromate[J]. Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 2014, 46(2): 6-9.
- [6] Feng H T(冯海涛), Liang J(梁健), Zheng Z L(郑竹林), et al. Equipment and method for preparing sodium chromate aqueous electrolyte by electrolysis: China, 2013105251656 [P]. 2013-10-30.
- [7] Feng H T(冯海涛), Li B(李波), Dong Y P(董亚萍), et al. Equipment and method for preparing potassium chromate aqueous electrolyte by electrolysis: China, 2013106746783 [P]. 2013-12-11.
- [8] El-Basiouny M S, Haruyama S. The Polarization behavior of chromium in acidic sulphate solutions[J]. Corrosion Science, 1977, 17(5): 405-414.
- [9] Gerretsen J H, De Wit J H W. An investigation of the passivation and breakdown of passivity of chromium by cyclic voltammetry and ellipsometry[J]. Corrosion Science, 1990, 30(11): 1075-1084.
- [10] Armstrong R D, Henderson M. The transpassive dissolution of chromium[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1971, 32(1): 1-11.
- [11] Keddarn M, Mattos O R, Takenouti H. Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances—I. Experimental results and reaction model[J]. Electrochimica Acta, 1986, 31(9): 1147-1158.
- [12] Keddarn M, Mattos O R, Takenouti H. Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances—II. Elaboration of the reaction model[J]. Electrochimica Acta, 1986, 31(9): 1159-1165.
- [13] Ye C Q(叶陈清), Hu R G(胡融刚), Hou R Q(侯瑞青), et al. Localized corrosion behavior of sensitized 304 stainless steel by scanning reference electrode technique[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(6): 507-511.
- [14] Liu M L, Aiello A, Xie Y S, et al. The effect of short-range order on passivation of Fe-Cr alloys[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2018, 165(11): C830-C834.
- [15] Kirchheim R, Heine B, Fischmeister H, et al. The passivity of iron-chromium alloys[J]. Corrosion Science, 1989, 29(7): 899-917.
- [16] Agrawal A K, Sheth K G, Poteet K, et al. The polarization behavior of Fe-Ni-Cr alloys in concentrated sodium hydroxide solutions in the temperature range 25 °C to 150 °C[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972, 119(12): 1637-1644.
- [17] Knoedler R, Heusler K E. Mechanism of oxidation of chromium to chromate[J]. Electrochimica Acta, 1972, 17(2): 197-212.
- [18] Jia Z(贾铮), Dai C S(戴长松), Chen L(陈玲). Electrochemical measurement methods[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2006: 144-146.
- [19] Zha Q X(查全性), Lu J T(陆君涛), Luo D M(罗道明), et al. Introductory of electrode kinetics (CENDL-2)[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 1987: 325.
- [20] Szép, I C. Chemical processing of thin chromium films [J]. Thin Solid Films, 1991, 205(1): 101-105.
- [21] Wei B M(魏宝明). Metals corrosion theory and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1996: 123.
- [22] Desimoni E, Malitesta C, Zambonin P G, et al. An X-ray photoelectron spectroscopic study of some chromium-oxygen systems[J]. Surface and Interface Analysis, 1988, 13(2/3): 173-179.

Electrochemical Oxidation of Metal Chromium in Sodium Hydroxide Aqueous Solution

HAN Ping^{1,2,3}, FENG Hai-tao^{1,2*}, DONG Ya-ping^{1,2}, TIAN Sen^{1,2,3},
ZHANG Bo^{1,2}, LI Wu¹

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining 810008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ferrochrome electrolysis technology is a novel method for preparing sodium chromate (Na_2CrO_4). Although the method performs well at soft reaction conditions, controllable process, environmentally friendly production process, etc., the electrochemical oxidation process of metal chromium in NaOH aqueous electrolyte is still unclear. At present, there are few research articles about specific electrochemical oxidation of metal chromium in NaOH aqueous electrolyte. It is, therefore, meaningful to carry out the research in electrochemical oxidation mechanism of chromium. The electrochemical oxidation of metal chromium in $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim 10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH aqueous electrolytes at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ was studied by cyclic voltammetry (CV, Scan rate: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) and linear sweep voltammetry (LSV, Scan rate: $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) through controlling the potential range. The working electrode (WE) was a chromium rod, the counter electrode (CE) was a platinum sheet, and the reference electrode (RE) was a saturated calomel electrode (SCE). EDS, SEM, XRD and XPS were used to characterize the metal chromium before and after the electrolysis to determine intermediate during electrochemical oxidation. Ultraviolet-visible (UV) spectrophotometer was used to analyze the electrolyte solution after the electrolysis to confirm the formation of Na_2CrO_4 . The results indicated that Cr(0) and $\text{Cr}(\text{OH})_3$ might undergo electrochemical oxidations in sequence to directly form Na_2CrO_4 . When the anode potential was negative, chromium generated $\text{Cr}(\text{OH})_3$ film through electrochemical oxidation, while hydroxide ions (OH^-) underwent electrochemical oxidation to form oxygen. On the other hand, when the anode potential was positive, two electrochemical reactions: (1) $\text{Cr}(0) \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$; (2) $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{VI})$ took place. Thus, the anodic polarization included activation of Cr(0). The dissolution reaction of chromium was stimulated by OH^- at a higher concentration of NaOH aqueous solution. Furthermore, the amounts of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and Na_2CrO_4 formed were increased with the increased concentration of NaOH aqueous solutions. At the same time, a large amount of oxygen was deposited on the anode electrode surface with the alkaline concentration $\geq 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and anodic potential $\geq 1.6 \text{ V}$ (vs. SCE).

Key words: metal chromium; NaOH aqueous solution; electrochemical oxidation; cyclic voltammetry; anodic polarization