

RuO_2 / 电解液界面表面酸碱平衡与表面配位平衡

崔成强 张瀛洲 姚士冰 周绍民

(厦门大学化学系、物理化学研究所, 厦门)

本文发现胶体“聚合电解质”模型较好地适用于 RuO_2 。按此模型计算了 RuO_2 / 电解液界面表面酸碱平衡常数和表面配位平衡常数, 从而得出 RuO_2 的零电荷点。

关键词: RuO_2 胶体 聚合电解质

获取表征 RuO_2 电极 / 电解液界面的参量, 将有助于对该电极性能的了解^[1,2]。胶体“聚合电解质”模型早已成功地应用于研究 TiO_2 、 Al_2O_3 等氧化物的界面双层的性质^[3-5]。同这些氧化物一样, RuO_2 / 电解液界面具有高表面电荷密度和低的 ζ 电位^[6,7]。无疑地, 电解液中决定电位的离子(OH^- 或 H^+) 和支持电解质离子对 RuO_2 / 电解液界面双层的性质起着支配作用。因此, 本文根据文献[1]中图 1 结果, 发现“聚合电解质”模型也适用于 RuO_2 , 并计算 RuO_2 / 电解液界面的表面酸碱平衡常数和表面配位平衡常数。

基本原理和结果

胶体“聚合电解质”模型认为^[7]:

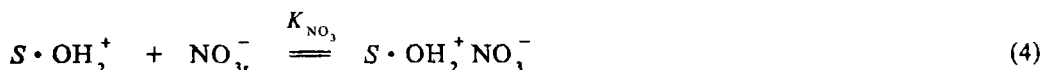
(a) 存在一厚度为 d 的表面层, 由可电离基团, 包括 $-\text{OH}$ 及表面配合物构成;

(b) 离子从表面到溶液体相的分布服从泊松-玻耳茨曼分布。

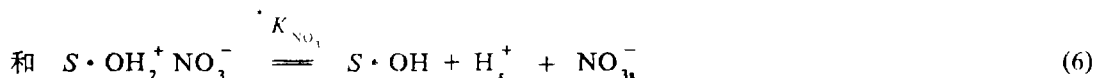
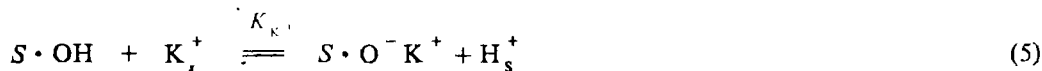
因此, 距表面厚度为 β ($\beta < d$) 处存在下列平衡:



此外, 支持电解质离子(如 K^+ 、 NO_3^-)与表面带电基团形成表面配合物:



由式(2)、(3)和式(1)、(4)组合分别得到总平衡反应



此处, S 代表表面金属 Ru, 下标 s 表示界面的离子。 K_1 、 K_2 和 K_{K^+} 、 $K_{NO_3^-}$ 分别为表面酸碱平衡常数和表面配位平衡常数, 其值表示如下:

$$K_1 = \frac{[S \cdot OH][H^+]_s}{[S \cdot OH_2^+]_s} = \frac{[S \cdot OH][H^+]}{[S \cdot OH_2^+]} \exp\left(-\frac{F\psi_0}{RT}\right) \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[S \cdot O^-][H^+]_s}{[S \cdot OH]} = \frac{[S \cdot O^-][H^+]}{[S \cdot OH]} \exp\left(-\frac{F\psi_0}{RT}\right) \quad (8)$$

$$K_{K^+} = \frac{[S \cdot O^- K^+][H^+]_s}{[S \cdot OH][K^+]_s} = \frac{[S \cdot O^- K^+][H^+]}{[S \cdot OH][K^+]} \exp\left(-\frac{F(\psi_0 - \psi_p)}{RT}\right) \quad (9)$$

$$K_{NO_3^-} = \frac{[S \cdot OH][H^+]_s[NO_3^-]_s}{[S \cdot OH_2^+ NO_3^-]_s} = \frac{[S \cdot OH][H^+][NO_3^-]}{[S \cdot OH_2^+ NO_3^-]} \exp\left(-\frac{F(\psi_0 - \psi_p)}{RT}\right) \quad (10)$$

当电极表面带负电荷时, 可假设表面正电荷可忽略, 则有

$$\sigma_0 \approx -FA([S \cdot O^-] + [S \cdot O^- K^+]) = -FN_s \alpha_- \quad (11)$$

其中 σ_0 、 A 、 N_s 和 α_- 分别为 RuO_2 表面电荷密度 ($C \cdot g^{-1}$)、表面积 ($m^2 \cdot g^{-1}$)、表面物种总密度 ($mol \cdot g^{-1}$) 和负电荷分数。利用文献[1]表 2 中表面积数据 $18m^2 \cdot g^{-1}$, 可计算出 N_s 为 $1.84 \times 10^{-4} mol \cdot g^{-1}$ 。将式(11)代入式(8), 并取负对数, 可得

$$\begin{aligned} pK_2 &= pH - \lg \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-} + \frac{F\psi_0}{2.303RT} + \lg\{1 + [K^+]K_{K^+} + \exp\left(-\frac{F\psi_p}{RT}\right)\} \\ &= pQ_2 + \frac{F\psi_0}{2.303RT} + \lg\{1 + [K^+]K_{K^+} + \exp\left(-\frac{F\psi_p}{RT}\right)\} \end{aligned} \quad (12)$$

因此, $pQ_2 = pH - \lg \frac{\alpha_-}{1 - \alpha_-}$ 对 α_- 作图(图 1), 外推至 $\alpha_- = 0$, 得到 $pQ_{2(\alpha_- = 0)}$ 。在较稀溶液中, 式(12)可简化为

$$pK_2 \approx pQ_{2(\alpha_- = 0)} + [K^+]K_{K^+} \quad (13)$$

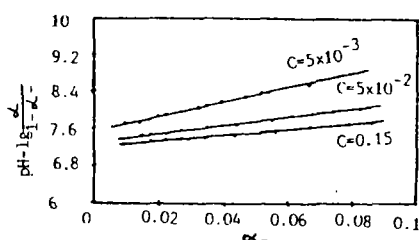


图1 $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} - \lg \alpha$ 的关系

Fig.1 Dependence of $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ on α

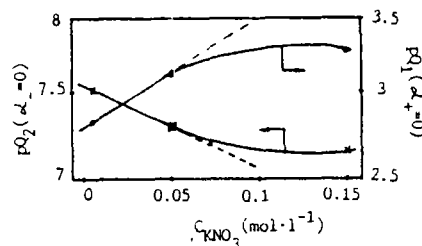


图2 $\text{pQ}_{1(\alpha_+, -0)}$ 和 $\text{pQ}_{2(\alpha_+, -0)}$ 与 KNO_3 浓度的关系

Fig.2 Dependence of $\text{pQ}_{1(\alpha_+, -0)}$ and $\text{pQ}_{2(\alpha_+, -0)}$ on KNO_3 concentration.

以 $\text{pQ}_{2(\alpha_+, -0)}$ 对 $[\text{K}^+]$ 作图(图2), 外推至 $[\text{K}^+] = 0$, 便得到 pK_2 。同理, 当电极表面带正电荷时, 可忽略表面负电荷, 于是得到 pK_1 。求得 pK_1 和 pK_2 分别等于 2.83 和 7.53。而零电荷点 $\text{pH}_Z = 1/2(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) = 5.18^{[2]}$, 与实验值 5.1^[1] 相比, 误差小于 2%。由此说明胶体“聚合电解质”模型也适用于 RuO_2 。

由式(9)有

$$\text{p}^* K_{\text{K}^+} = \text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \lg [\text{K}^+] + \frac{F(\psi_0 - \psi_p)}{RT} \quad (14)$$

因此, $\text{pQ}_{2(\alpha_+, -0)}$ 对 $\lg [\text{K}^+]$ 作图(图3), 外推至 $\lg [\text{K}^+] = 0$, 可得 $\text{p}^* K_{\text{K}^+}$ 。同理, 也可求得 $\text{p}^* K_{\text{NO}_3^-}$ 、 $\text{p}^* K_{\text{NO}_3^-}$ 和 $\text{p}^* K_{\text{KNO}_3}$ 分别等于 7.00 和 3.50。

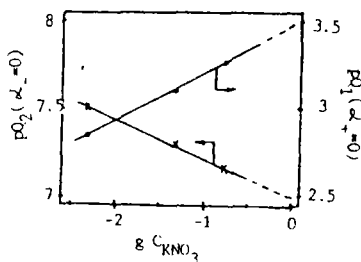


图3 $\text{pQ}_{1(\alpha_+, -0)}$ 和 $\text{pQ}_{2(\alpha_+, -0)}$ 与 $\lg C_{\text{KNO}_3}$ 的关系

Fig.3 Dependence of $\text{pQ}_{1(\alpha_+, -0)}$ and $\text{pQ}_{2(\alpha_+, -0)}$ on $\lg C_{\text{KNO}_3}$

总之, 根据胶体“聚合电解质”模型可了解决定电位离子和支持电解质离子对电极表面的作用, 从而有助于了解 RuO_2 电极的表面性质和电催化性能。

参 考 文 献

- [1] Siviglia, P. et al., *Colloid Surface*, **7**, 15(1983).
- [2] Vigano, R. et al., *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 203(1985).
- [3] Davis, J. A. et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **63**, 480(1978).
- [4] James, R. O. et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **65**, 331(1978).
- [5] Yates, D. E. et al., *J. Chem. Soc. Trans. I*, **70**, 1807(1974).
- [6] Dagetti, D. et al., *Mater. Chem. and Phys.*, **8**, 1(1983).
- [7] Trasatti, S., *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part B, Elsevier, Amsterdam, P.419, (1981).

SURFACE ACID-BASE AND ADDUCT EQUILIBRIUM ON RuO_2 / ELECTROLYTE INTERFACE

Cui Chengqiang Zhang Yinzhou Yao Shibing Zhou Shaomin
(Dept. of Chem. and Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen)

It has been shown in this paper that the "polyelectrolyte" model of colloid is suitable for RuO_2 powder. By using this model, surface acid-base and adduct equilibrium constants on RuO_2 / electrolyte interface has been calculated. This model is helpful to understanding electric double layer structure and surface properties as well as electrocatalytic behaviour of RuO_2 / electrode.

Keywords: RuO_2 colloid polyelectrolyte