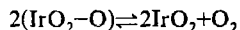
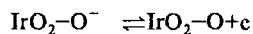
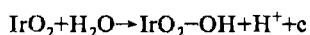


IrO₂-SnO₂ 上氧析出机理

崔成强 张瀛洲 时 康 周绍民

(厦门大学化学系物理化学研究所, 厦门 361005)

本文研究 IrO₂-SnO₂ 电极上氧析出过程的动力学和机理。实验得到, 在所研究的电极上氧析出极化曲线的 Tafel 斜率约为 75mV, H⁺ 的反应级数为 -0.75。此外, XPS 结果证明研究电极表面 Ir 以 +4 价存在。根据实验结果提出 IrO₂-SnO₂ 电极上氧析出过程的机理为:



其中第一步为反应速度步骤(r.d.s.), (H⁺)_s 表示电极表面上的吸附质子。

关键词: IrO₂-SnO₂ 电极 氧析出机理 异相酸碱平衡

IrO₂ 电极氧析出过电位高, 耐腐蚀性强^[1], 在氯碱工业 (尤其广泛应用于离子膜电解槽)、氯酸盐制备和电解水以及废水处理等领域有着较大的应用前景, 已为人们所重视^[2,3]。

我们在进行 IrO₂ 电极研究的同时, 研制出新型的 IrO₂-SnO₂ 电极。已经发现, IrO₂-SnO₂ 电极具有比 IrO₂ 电极寿命长、氧过电位高的特点。本文着重研究 IrO₂-SnO₂ 电极的表面 Ir 价态及其上氧析出的机理。

实 验 方 法

IrO₂-SnO₂ 电极用热分解法制备^[5]。电极基体为工业 Ti 片, 在煮沸的 20% HCl 中处理半小时, 使表面呈麻面。处理过的电极用 (NH₄)₂IrCl₆+SnCl₄ (均用 A. R. 试剂) 水溶液涂刷, 烘干后在 500℃ 烧结 10 分钟 (最后一次烧结 60 分钟), 重复进行涂刷、烘干并烧结多次, 直至制成的电极 Ir 含量为 0.2mg/cm², Sn/Ir 摩尔比为 3。

电解为标准三室三电极体系。辅助电极为大面积 Pt 网, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解液为 1mol/l HClO₄ 或 NaClO₄ 溶液。在配有 XD-17 宽频带函数发生器的日本 HR-101 双恒电位仪上进行循环伏安测量。

XPS 测试用英国 VG ESCALAB MK II 能谱仪。MgK_α 射线为激发源, 分析室压力为 2 × 10⁻¹⁰ mbar。样品进入分析室前, 经 5kV, 100μA Ar⁺ 离子束溅射 20 秒, 以清除样品表面沾污物。

本文于1988年7月4日收到。

福建省自然科学基金资助项目。

结 果 与 讨 论

图 1 是 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极表面 Ir 4f 能谱图。Ir 4f_{7/2} 峰结合能为 61.5eV, 参照文献[4]数据, 可以断定研究电极表面 Ir 以 +4 价态存在。

图 2 给出 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极在 1mol/l HClO_4 溶液中不同扫描速度的循环伏安图。从图 2 看出, 在 0.75V 处的阳极峰 A, 其峰位与对应的阴极峰的电位相差约 65mV, 且不随电位扫描速度的变化而改变。这表明在 0.75V 发生的阳极反应是可逆的单电子反应。

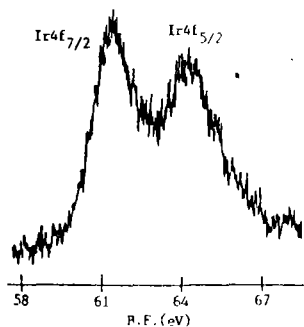


图 1 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极表面 Ir4f 能谱
Fig.1 Ir4f spectrum of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode surface

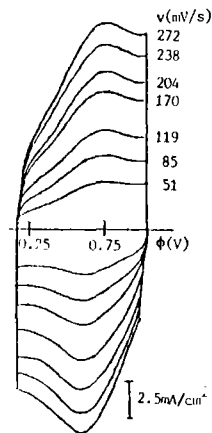


图 2 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极在 1mol/l HClO_4 中的循环伏安图, 0.15–1.0V
Fig.2 Cyclic voltammogram of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode in 1mol/l HClO_4 solution, 0.15–1.0V

图 3 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极在不同 pH 值的 1mol/l NaClO_4 溶液中的循环伏安图, -0.2~1.2V, $v = 280\text{mV/s}$, pH, a:0; b:0.4; c:2.45

Fig.3 Cyclic voltammogram of $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode in 1mol/l NaClO_4 solutions of different pH values, -0.2–1.2V, $v = 280\text{mV/s}$, pH, a:0; b:0.4; c:2.45

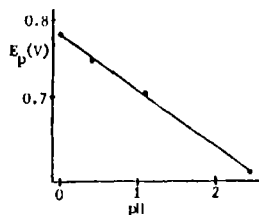
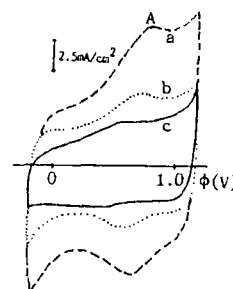


图 4 阳极峰 A 的峰电位 E_p 与溶液 pH 值的关系

Fig.4 Dependence of the peak potential E_p of anodic peak A on pH value

由 $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极在不同 pH 值的 1mol/l NaClO_4 溶液中的循环伏安图(图 3)可以看出, 峰 A 电位 E_p 随溶液 pH 值增大而负移, 且 E_p 与 pH 值呈线性关系, 斜率为 -0.070V/pH (图 4)。由于相应于峰 A 的电极反应是可逆的, 根据氧吸附反应 Nernst 方程 $E_p = E_0 - \frac{0.059}{n}\text{pH}$, 可得到 $n = 0.84 (\approx 1)$, 表明该电极反应为单电子反应。同 RuO_2 电极相似^[5], $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ 电极阳极峰 A 相应的反应可能是电极表面 IrO_2 的水化反应

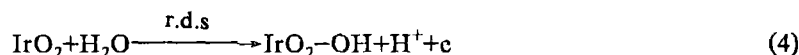


图 5 给出 IrO₂-SnO₂ 电极在不同 pH 值的 1mol/l 溶液中的极化曲线。从图 5 看出, 研究电极上氧析出反应的 Tafel 斜率约为 75mV, 且几乎不随溶液 pH 变化而改变, 但电极的活性却随着 pH 值增大而提高。从图 6 还可看出, $\lg i$ 与溶液 pH 值呈线性关系, H⁺ 的反应级数 ν_{H^+} ($= -\frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}}|_{\phi}$) 为 -0.75。

Sn 为贱金属, 在电极上不是析氧活性物种。考虑到 IrO₂ 电极上析氧过程是通过 Ir 的高价氧化物 IrO₃ 放电实现的⁽²⁾, 且 IrO₂-SnO₂ 电极的起始电位远比水化反应的电位负, 在开始析氧时表面的 IrOOH 已氧化为 IrO₂。后者是强酸性的, 零电荷点 pH_z 较低, 约为 1⁽⁶⁾。因此, 电极表面 H⁺ 离子浓度必然对电极性能起着较大的影响。质子的效应可能归于异相酸碱平衡⁽⁶⁻⁸⁾:



据此, 我们提出如下的 IrO₂-SnO₂ 电极上氧析出的机理(以 IrO₂ 为活性中心):



由于质子吸附面(紧靠电极表面的紧密层)和溶液相之间存在异相酸碱平衡, 所以 $\mu_{\text{H}^+}^* = \bar{\mu}_{\text{H}^+}^* + \bar{\mu}_{\text{H}^+}^*$ 和 $\bar{\mu}_{\text{H}^+}^*$ 分别为质子吸附面和溶液相中 H⁺ 离子的电化学位。因此, 质子吸附面上的电位为

$$\phi^* \propto \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}^* \quad (8)$$

式中 $a_{\text{H}^+}^*$ 为溶液中的 H⁺ 离子活度。

若反应(4)为速度控制步骤, 则

$$i = Fk_1 \exp\left[\frac{\alpha F(\phi - \phi^*)}{RT}\right] \quad (9)$$

式中 k_1 为反应(4)的速度常数, α 为传递系数。将式 (8) 代入式 (9), 得

$$i \propto (a_{\text{H}^+}^*)^{-\alpha} \exp(\alpha F \phi / RT) \quad (10)$$

$$\text{或 } \lg i \propto \alpha \text{pH} + \frac{\alpha F}{2.303RT} \phi \quad (11)$$

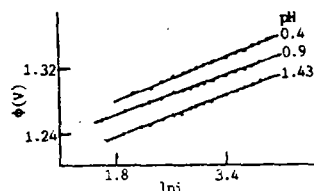
由图 6 知道, $\nu_{\text{H}^+} = -\frac{\partial \lg i}{\partial \text{pH}}|_{\phi} = -0.75$, 于是得出 $\alpha = 0.75$ 。以所得 α 值代入式(11), 可得 Tafel 斜率 $b = 78\text{mV}$, 与图 5 实验结果 $b = 75\text{mV}$ 相符。由此说明异相酸碱平衡对 IrO₂-SnO₂ 电极上氧析出过程有影响。

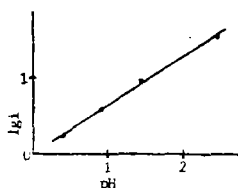
图 5 IrO₂-SnO₂ 电极在不同 pH 值的 1mol/l

NaClO₄ 溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of IrO₂-SnO₂ electrode

in 1mol/l NaClO₄ solutions of different pH values



图6 $\lg i$ 与 pH 值的关系Fig.6 Dependence of $\lg i$ on pH value

参 考 文 献

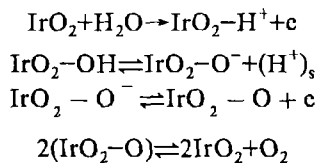
- (1) Kotz, R., Stucki, S., *Electrochim. Acta*, **31**, 1311 (1986).
- (2) Kotz, R., Neff, H., Stucki, S., *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 72 (1984).
- (3) Vukovic, M., *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 737 (1987).
- (4) Werthrim, G.K., Guggenheim, H.J., *Phys. Rev. B*, **22**, 4680 (1980).
- (5) 岸 富也, 电气化学および工业物理化学, **53**, 453 (1985).
- (6) Daggetti, A., Lodi, G., Trasatti, S., *Mater. Chem. and Phys.*, **8**, 1 (1983).
- (7) Angelinetta, C., Falcicola, M., Trasatti, S., *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 347 (1986).
- (8) Vigano, R. et al., *J. Electroanal. Chem.*, **182**, 203 (1985).

MECHANISM OF OXYGEN EVOLUTION ON $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ ELECTRODE

Cui Chengqiang Zhang Yingzhou Shi Kang Zhou Shaomin

(Chemistry Department and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

The kinetics and mechanism of oxygen evolution on $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode was studied. The Tafel slope of above electrode process was found to be 75mV, and the reaction order of H^+ ion -0.75. XPS results showed that Ir on the surface of the studied electrode existed as +4 valence state. Based on the experimental results the mechanism of oxygen evolution on $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode was suggested as following



the first step is the rate-determining step, and $(\text{H}^+)_s$ represents the adsorbing proton on electrode surface.

Keywords: $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ electrode oxygen evolution heterogeneous acid-base equilibrium