

IrO₂ 电极在含有机小分子水溶液中的电化学活性*

胡吉明¹ 张鉴清^{1,2} 张金涛¹ 曹楚南^{1,2}

(¹ 浙江大学化学系, 杭州 310027; ² 中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘要 通过循环伏安(CV)与电化学阻抗谱(EIS)测试研究了 Ti 基 IrO₂ 系活性涂层电极在含甲醇、甲酸及甲醛三种有机小分子的 Na₂SO₄ 溶液中的电化学活性, 其中以电极/溶液界面的双电层电容来表征电极的活性. 结果表明, 与同浓度 H₂SO₄ 溶液相比, 该电极在 Na₂SO₄ 溶液中的电化学活性发生明显下降. 有机小分子的加入降低了电极的活性表面积. 发现有机物能在较宽的电位范围内发生氧化反应, 但在该种电极上的电氧化速率较慢. 然而, 伴随着析氧反应的发生, 有机物的氧化也随之加快.

关键词: IrO₂ 电极, 甲醇, 甲酸, 甲醛, 电化学活性

中图分类号: O646.5

当前, 随着环境问题与能源问题日益突出, 含有机物的水溶液电化学已逐渐成为研究热点. 核心问题是电催化材料的活性与电化学稳定性. 常规电极材料在有机物水溶液中的应用遇到了挑战, 如发现由于受中间产物 CO 的吸附毒化, 单一贵金属 Pt 并不是小分子有机物电催化氧化的理想电极^[1], 而其它电极自身易发生溶解氧化, 给溶液体系带来了污染.

IrO₂ 及其混合氧化物作为析氧用的最佳电催化材料已被大量工作所证实^[2-3], 目前已广泛应用于阳极主要为氧发生反应的电化学工业生产线中^[4]. 近年来, 这种尺寸稳定型阳极(DSA)开始应用于有机污染物的电氧化去除^[5-6], 该活性阳极能有效地将难降解污染物间接氧化为可生物降解的中间有机产物^[7]. 然而, 对 DSA 在有机物水溶液中电化学行为的基础研究还开展很少^[8]. 本文从三种简单有机小分子(甲醇、甲酸、甲醛)出发, 侧重于了解 IrO₂ 系电极在含上述有机小分子的 Na₂SO₄ 水溶液中的电化学活性. 据我们所知, 三种有机小分子在贵金属上的电催化氧化已有大量研究^[9-10], 但 IrO₂ 系电极在上述有机小分子中的电化学行为尚未见报导. 我们曾对这种电极在无机酸(H₂SO₄)水溶液中的电化学行为^[11-12]与稳定性^[13-15]进行了系统的研究, 本文将研究体系扩展到有机水溶液, 以深入了解 IrO₂ 混合氧化物电极的性质.

1 实验方法

1.1 电极制备

所用电极 Ti 板上涂覆的 IrO₂-Ta₂O₅ 混合氧化物涂层, 采用传统的热分解法制备^[16]. 在 450 °C 下制得 IrO₂ 摩尔分数为 70% 的 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极, 具体操作过程参见文献^[17], 所有试样均经涂制 5 层得到.

1.2 溶液

研究四种水溶液体系: 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 为空白溶液, 其余三种由空白溶液分别加甲醇、甲酸、甲醛, 使有机物的最终浓度为 0.5 mol · L⁻¹. 所用试剂均为分析纯, 用去离子水配制.

1.3 电化学测试

所有电化学测试均在德国产 IM6e 电化学测试仪上完成. 采用经典三电极体系, 以 Pt 片 (30 mm × 30 mm) 为对电极、饱和甘汞电极(SCE)为参比, 电解液温度控制在 (25 ± 0.5) °C. 循环伏安测试中电位扫描范围为 0.1 ~ 1.0 V, 分别完成 10、20、50、100、200、500 mV · s⁻¹ 等 6 个扫描速度下的测试, 每个速度下进行 5 个循环. 电化学阻抗谱测试在开路电位下完成, 扫描频率范围为: 1 MHz ~ 0.01 Hz, 同时施加 5 mV 的正弦电位扰动. 阻抗数据用 Boukamp 开发的 Equivcrt 软件进行拟合. 在测试过程中连续往溶液中通入氮气以消除溶解氧的影响.

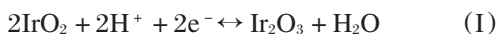
2004-01-06 收到初稿, 2004-03-19 收到修改稿. 联系人: 胡吉明 (E-mail: kejmhu@zju.edu.cn; Tel: 0571-87952318; Fax: 0571-87951895).

* 国家重点基础研究发展规划 (G199990650) 资助项目

2 实验结果与讨论

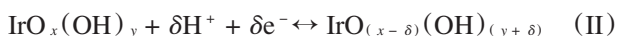
2.1 实验结果

图 1(a) 给出了 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极在 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ 空白溶液中的循环伏安曲线. 阳极支在 0.6 ~ 0.9 V 间有一较宽的氧化峰, 一般认为是对应电极表面 Ir(III)与 Ir(IV)间的转化^[18]:



$$E^0 = 0.93 \text{ V (vs SHE)}$$

也有认为是表面吸附了羟基(OH)的不同价态铱的氧化物间的质子交换反应^[19]:



两种观点均认为活性氧化物自身的氧化还原转化都是在质子的参与下完成的, 这可能是导致图 1(a)所示的在 Na₂SO₄ 中 CV 曲线的电流值比相同电极在同浓度 H₂SO₄ 水溶液中 CV 曲线^[12]的电流值小近一个数量级、且氧化还原峰也较之不明显的原因.

电极在三种有机物水溶液中的 CV 曲线如图 1(b)所示. 由图可见, 与空白溶液(图 1a)相比三条曲线的可逆性下降; 除甲醛溶液外(据报导^[20], 此溶液 0.75 V 处的氧化峰对应甲醛氧化为甲酸的反应), 其余两条 CV 曲线的电流峰变得不明显; 电极在几乎整个扫描电位范围内均有法拉第电流存在; 电极在三种溶液中的电流响应均比空白溶液中的要高; 更重要的是在该氧化物电极上并未出现诸如 Pt 电极在上述三种有机物水溶液中表现出来的复杂、强烈的有机物电氧化循环伏安响应^[21-22]. 根据上述现象, 我们认为: 在整个扫描电位范围内 IrO₂ 电极上三种有机物均能发生电氧化反应, 但氧化速率缓

慢, 导致氧化峰不明显, 即 IrO₂ 对三种有机小分子的电氧化催化活性较低. 与空白溶液相似, 大约在 0.9V 处均开始析氧反应, 但电流增大的幅度更为明显.

由于在较宽的电位区间会发生有机分子的电氧化反应, 显然不能用常规的积分电荷法^[23-25]来定量表征电极的活性表面积. 设想在某一电位区间, 电极表面几乎没有法拉第电流通过(无电化学反应发生), 此时电极处在理想极化状态, 所通过的电流仅用来实现电极/溶液界面双电层的充放电. 从图 1(a)中看, 电极在空白溶液中于阳极支 0.2 ~ 0.4 V 及阴极支 0.8 ~ 0.4 V 两个电位区间出现电流平台, 是电极/溶液界面的理想极化区. 可以通过此电位区间内电流值随扫描速度的线性关系求得电极/溶液界面的双电层电容^[26]. 图 2 给出了空白溶液在 0.3 V 下的阳极支电流与扫描速度的关系曲线, 可见两者有较好的线性关系.

对有机物体系来说, 理想极化区并不易选取, 这主要是因为有机分子电氧化反应会在较宽的电位范围内发生. 为尽量消除有机物分子自身电氧化电流的影响, 对三种有机物溶液分别选取 0.14 V 下的阳极电流对扫描速度做图. 求得氧化物电极在各溶液中的双电层电容值列于表 1 中. 据报道^[27], 光亮平板活性电极在水溶液中的双电层电容值 $C_{dl}^0 = 60 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, 故可根据实测的 C_{dl} 值求得电极的真实活性面积与表观面积之比 S_r/S_a :

$$S_r/S_a = C_{dl}/C_{dl}^0 \quad (1)$$

其中 S_r 为真实活性面积、 S_a 为表观面积, 结果一并

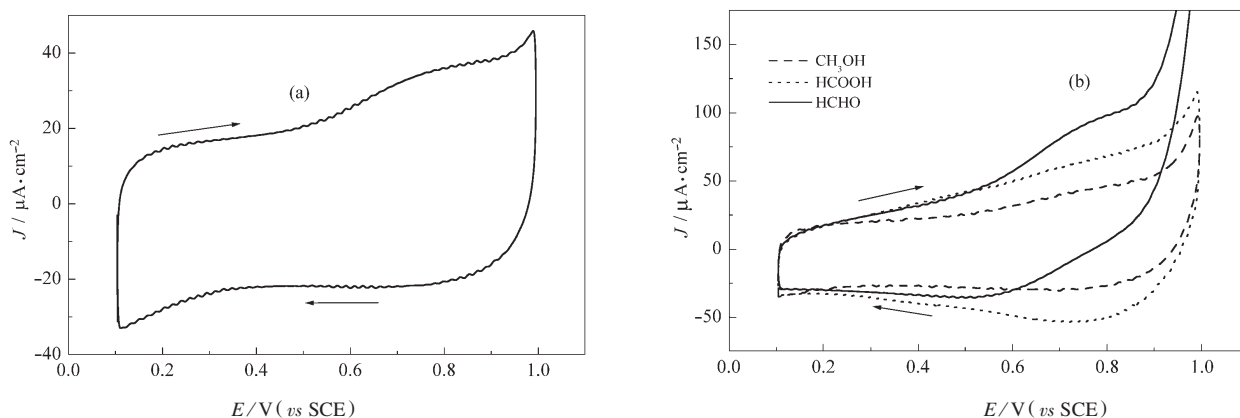


图 1 Ti/IrO₂-Ta₂O₅ 电极的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ electrode in 0.5 mol · L⁻¹ Na₂SO₄ solutions in the absence (a) and presence of organic compounds (b)

sweep rate: 20 mV · s⁻¹

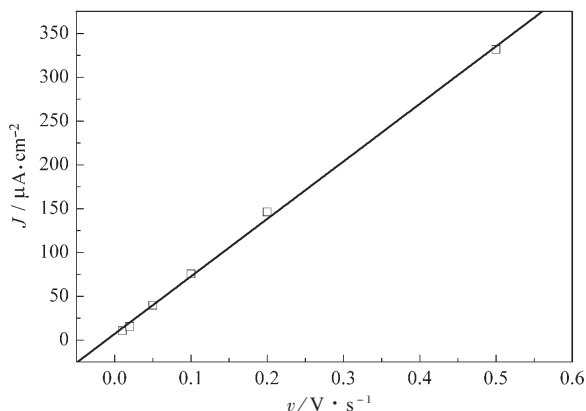


图2 空白溶液的电流响应与电位扫描速度的关系图

Fig. 2 Representative J against v curve in Na_2SO_4 solutions

current read at 0.3V in blank solution

scatters-experimental data, and solid line-linear fitting result

示于表1中。从表中看出,有机小分子的存在均不同程度地降低氧化物电极的双电层电容,即降低了电极的活性表面积。且四种溶液中 C_{dl} 的数值均比同种电极在 H_2SO_4 溶液中^[28]要低1个数量级。

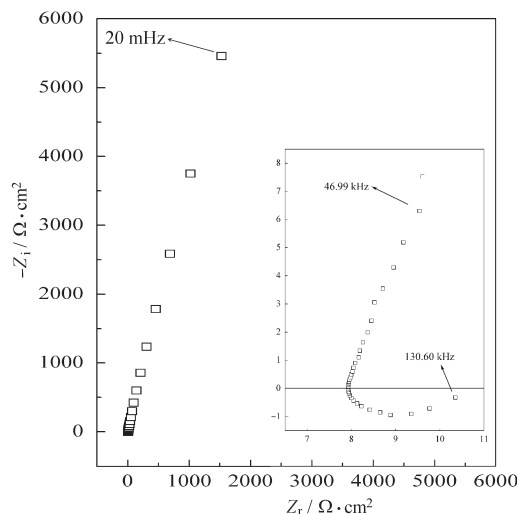
我们还测试了开路电位下电极在各溶液中的电化学阻抗谱。图3给出了典型的阻抗复平面图(以甲醛溶液中阻抗数据为例)即Nyquist图。由图可见,在中、低频段表现为一条直线,对应电极/溶液界面的双电层电容,受电极表面不均性的影响常发生弥散效应,导致直线并不垂直于实轴,此时电容由常相位角元件(CPE) Q 表示,该元件的阻抗(Z)为

$$Z(\text{CPE}) = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (2)$$

其中 Y_0 为 CPE 常数、 n 为 CPE 指数、 ω 为角频率 ($\omega = 2\pi f$, f 为频率)。在高频段出现一个明显的感抗弧(见图中高频放大部分),一般认为此高频感抗是由外测试回路引起的^[20],在氧化物电极的阻抗谱

表1 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 在各溶液中的双电层电容值和真实活性面积与表观面积比Table 1 Double layer capacitance and the ratio of real active specific surface area (S_r) with appearance area (S_a) for $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes in different organic containing solutions

Solution	CV method		EIS method	
	$C_{dl}/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	S_r/S_a	$C_{dl}/\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	S_r/S_a
Blank	657	10.95	695	11.58
CH_3OH	428	7.13	154	2.57
HCOOH	636	10.60	558	9.30
HCHO	400	6.67	443	7.38

图3 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 电极的典型阻抗复平面图Fig. 3 Representative complex plane for $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ electrodes in organic molecules-containing Na_2SO_4 solutionselectrolyte: $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCHO in Na_2SO_4 aqueous solution. inserted displays the enlarge part in high-frequency region

中经常出现,此类电感的数值一般在 μH 数量级,与本文的拟合结果相吻合。鉴于上述分析,提出的等效电路为 $R_s(R_1L)(R_2Q)$ 。电路中 R_s 为溶液电阻,而 R_1 、 R_2 则是为使高频感抗弧与低频容抗行为的拟合更为完整而引入的参数,其自身可能并没有明确的物理意义。

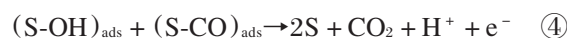
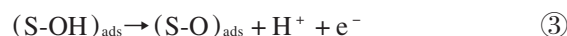
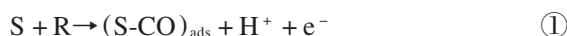
由下式可求得电极的双电层电容^[29]:

$$C_{dl} = Y_0 \frac{1}{n} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_2} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (3)$$

其中 Y_0 、 n 、 R_2 等由电路拟合得到。由开路电位下阻抗谱的拟合结果并根据(3)式计算得到的电极双电层电容与电极的真实活性面积与表观面积 (S_r/S_a) 同列于表1中。除了在甲醇溶液中的数值明显偏小外,在其它溶液中由阻抗测试得到的 C_{dl} 数值与 CV 测试得到的结果大致相当,可见在本文中用上述两种方法确定电极双电层电容较为可信。

2.2 讨论

已知甲醇、甲酸与甲醛在电氧化过程中最主要的中间产物是 CO ^[10, 20-21],而电极表面在不同电位下可能经历如下主要反应步骤:





其中 S 表示电极表面的活性点, R 为有机小分子, (S-CO)_{ads}、(S-OH)_{ads} 与 (S-O)_{ads} 分别代表三种表面吸附中间产物. 串联步骤②、③、⑥就是人们熟知的 IrO₂ 等活性电极的析氧反应路径^[30]. 而反应①、②、④是 Pt 等贵金属电极上甲醇的电氧化反应步骤^[20]. ⑤式中用高价氧化物来氧化有机中间产物是活性氧化物电极的特殊所在^[7].

反应①、②、④可以在很宽的电位范围内发生, 而反应③是析氧发生的控制步骤^[27], 需要在氧电极平衡电位以上才会有净的正向反应速率, 这也是反应⑤、⑥的发生条件.

(i) 析氧电位之前

净反应步骤为①、②、④式, 从伏安曲线的低电流响应(与 Pt 电极上相比小近一个数量级)可以看出此三个步骤的正向反应速率常数较小, 即生成的中间产物(S-CO)的量较少. 这与添加有机物后电极的 C_{dl} 值下降得不多是相吻合的, 而同样在 Pt 电极上, 发现在低电位下电极表面几乎已全部被(CO)_{ads} 所覆盖^[31]. 中间产物的低吸附度也是造成伏安曲线上未出现明显的 CO 吸、脱附峰的原因.

(ii) 析氧电位之后

比较图 1(a、b)可见, 含有机物体系中电极在析氧发生电位(0.9V)后电流值增大大幅度比在空白溶液中要大得多. 此电流显然不能合理地解释为完全是析氧电流, 因为若考虑(CO)_{ads} 在电极表面的吸附, 电极在有机介质中的析氧反应活性点的数目应该减少. 合理的解释应该是析氧电位后随着反应③、进而⑤的发生, 使得反应①的净反应速率增大, 即电流的贡献主要是由有机物的氧化反应引起的. 关于水溶液体系中析氧反应的发生能促进其中的有机物电氧化的观点已有报导^[8]. 必须指出, 对于非活性电极(即自身不能经历不同的价态转化)如 Pt、PbO₂ 等而言, 用于氧化有机物的氧化剂通常是羟基(OH)_{ads}, 通过反应④来实现, 而羟基在析氧电位前后均有较高的浓度, 是这些电极表现出对有机物较高电氧化能力的关键所在^[7].

3 结 论

(1) IrO₂ 系电极在 Na₂SO₄ 溶液中的循环伏安电流响应、积分电荷、双电层电容值均比在同浓度 H₂SO₄ 溶液中的要低得多.

(2) 氧化物电极在三种有机物(甲醇、甲酸与甲

醛)水溶液中的双电层电容值均发生下降; 在较宽的电位范围内有机物均可发生电氧化反应, 但氧化电流较小; 伴随着析氧反应的发生有机物的电氧化速率也随之明显增大.

References

- 1 Wang, X.; Hsing, I. M.; Leng, Y. J.; Yue, P. L. *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*: 4397
- 2 Cominellis, C.; Vercesi, G. P. *J. Appl. Electrochem.*, **1991**, *21*: 335
- 3 Cardarelli, F.; Taxil, P.; Savall, A.; Cominellis, C.; Manoli, G.; Lecierc, O. *J. Appl. Electrochem.*, **1998**, *28*: 245
- 4 Pape-Rerolle, C. L.; Petit, M. A.; Wiart, R. *J. Appl. Electrochem.*, **1999**, *29*: 1347
- 5 Kim, S.; Kim, T. H.; Park, C.; Shin, E. B. *Desalination*, **2003**, *155*: 49
- 6 Feng, Y. J.; Li, X. Y. *Water Research*, **2003**, *37*: 2399
- 7 Foti, G.; Gandini, D.; Cominellis, C.; Perret, A.; Haenni, W. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **1999**, *2*(5): 228
- 8 Zanta, C. L. P. S.; Andrade, A. R. D.; Boodts, J. F. C. *Electrochim. Acta*, **1999**, *44*: 3333
- 9 Batista, E. A.; Hoster, H.; Iwasita, T. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, *554-555*: 265
- 10 Jiang, J.; Kucernak, A. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, *520*: 64
- 11 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Wu, J. X.; Yang, D. J.; Cao, C. N. *Acta Metallurgica Sinica*, **2001**, *37*(6): 628 [胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 吴继勋, 杨德钧, 曹楚南. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **2001**, *37*(6): 628]
- 12 Hu, J. M.; Zhang, J. Q.; Meng, H. M.; Cao, C. N. *J. Mater. Sci.*, **2003**, *38*: 705
- 13 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2002**, *18*(1): 14 [胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 曹楚南. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, *18*(1): 14]
- 14 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Cao, C. N. *Corros. Sci.*, **2002**, *44*: 1655
- 15 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Wu, J. X.; Yang, D. J.; Cao, C. N. *J. Mater. Sci. Letters*, **2001**, *20*: 1353
- 16 Trasatti, S. *Electrodes of conductive metallic oxides (part A and B)*, Amsterdam: Elsevier, 1981
- 17 Hu, J. M.; Meng, H. M.; Zhang, J. Q.; Wu, J. X.; Yang, D. J.; Cao, C. N. *Acta Metallurgica Sinica*, **2002**, *38*(1): 69 [胡吉明, 孟惠民, 张鉴清, 吴继勋, 杨德钧, 曹楚南. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **2002**, *38*(1): 69]
- 18 Ardizzone, S.; Carugati, A. *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, *126*: 287
- 19 Wen, T. C.; Hu, C. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*: 2158
- 20 O'Sullivan, E. J. M.; White, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, *136*: 2576
- 21 Zhang, X. G.; Murakami, Y.; Yahikozawa, K.; Takasu, Y. *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*: 223

- 22 Iwasita, T. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**: 3663
- 23 da Silva, L. A. ; Alves, V. A. ; da Silva, M. A. P. ; Trasatti, S. ; Boodts, J. F. C. *Electrochim. Acta*, **1997**, **42**: 271
- 24 de Pauli, C. P. ; Trasatti, S. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **396**: 161
- 25 Spinolo, G. ; Ardizzone, S. ; Trasatti, S. *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, **423**: 49
- 26 Singh, R. N. ; Koenig, J. F. ; Poillerat, G. ; Chartier, P. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**: 1408
- 27 Hu, J. M. ; Zhang, J. Q. ; Cao, C. N. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2004**, **29**: 791
- 28 Hu, J. M. ; Zhang, J. Q. ; Cao, C. N. *Chinese Journal of Materials Research*, **2002**, **16**(4): 365 [胡吉明, 张鉴清, 曹楚南. 材料研究学报 (*Cailiao Yanjiu Xuebao*), **2002**, **16**(4): 365]
- 29 Hu, J. M. Doctor's Degree Dissertaion. Beijing: University of Science and Technology, Beijing, 2000 [胡吉明. 博士学位论文. 北京: 北京科技大学, 2000]
- 30 da Silva, L. M. ; Boodts, J. F. C. ; de Faria, L. A. *Electrochim. Acta*, **2000**, **46**: 1369
- 31 Hsing, I. M. ; Wang, X. ; Leng, Y. J. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(5): A615

Electrochemical Activities of IrO₂ Electrodes in Small Organic Molecules Containing Aqueous Solutions*

Hu Ji-Ming¹ Zhang Jian-Qing^{1,2} Zhang Jin-Tao¹ Cao Chu-Nan^{1,2}

(¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027; ² State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract The electrochemical activities of Ti based IrO₂ active coating electrodes in Na₂SO₄ aqueous solutions containing methanol, formic acid and formaldehyde, respectively, were investigated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The activity was quantitatively characterized by the double-layer capacitance, C_{dl}. The results showed that in comparison with that in H₂SO₄ electrolyte the electrode activity in Na₂SO₄ solution with the same concentration declines dramatically. The active surface area of the electrodes was also found to decrease in the presence of these small organic moleculars. It was found that the electrooxidation of organic compounds can take place in a wide potential region, but with a slow reaction rate. The organic oxidation is facilitated by the oxygen evolution on this type of electrode.

Keywords: IrO₂ electrode, Methanol, Formic acid, Formaldehyde, Electrochemical activity