

# 酸溶液中氧在 $\text{Ti}/\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ 电极 上阳极析出动力学与机理研究

金世雄\* 王 岚

(南开大学化学系)

本文通过在酸溶液中  $\text{Ti}/\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  电极上氧阳极析出动力学的研究, 表明酸溶液中氧阳极析出的极化曲线同样具有两 Tafel 区。低极化区的 Tafel 斜率  $\partial\varphi/\partial\lg i = 2.303RT/(1+\beta)F$  (即 0.039V, 其中  $\beta \sim 0.5$ )。高极化区为  $\partial\varphi/\partial\lg i = 2.303RT/\beta F$  (即 0.118V)。在前一区域内氧析出反应对于水分子活度 ( $a_w$ ) 的反应级数为 1, 即  $i \sim a_w^1$ 。后一区域内则为 2, 即  $i \sim a_w^2$ 。实验结果表明, 酸溶液中上述电极上氧阳极析出是按反应序列 (1)、(2) 进行的

本世纪六十年代以来,  $\text{Ti}/\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  电极在卤碱工业中的广泛应用, 是卤碱工业技术革新的最辉煌的成就。它除了应用于卤碱生产外, 还可应用于固体高聚物电解质电池作为析氧催化电极<sup>[1]</sup>、氯酸盐与次氯酸盐的电解生产、金属电解精炼以及储存电能的锌/氯、锌/溴、氢/氯和氢/溴等二次电池中均有它的应用<sup>[2]</sup>。而阐明氧在这一电极上阳极析出动力学与机理, 对于应用此电极时如何提高电流效率与电能效率, 即对节约电能或降低电耗是具有指导意义的。我们已经研究了碱溶液中氧析出过程的机理<sup>[3]</sup>。本文主要研究酸溶液中氧析出过程的动力学与机理, 研究了在不同 Tafel 区内该过程对于水分子活度与氢离子活度的反应级数, 并进一步表明了利用稳定的表面状态, 在不断电的情况下连续测定一系列不同浓度下的稳态  $\varphi \sim \lg i$  曲线的方法, 对于确定反应机理有可能提供一些重要的信息。

## 实验方法

电极制备与测量条件同文献[3]。本文所用浓  $\text{HClO}_4$  溶液为 GR 级试剂。浓度单位采用质量摩尔浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{H}_2\text{O}$ )。各浓度下的氢离子活度和水分子活度分别由平均离子活度系数和渗透系数 ( $f_0$ ) 计算 (其中  $\lg a_w = -0.015648mf_0$ )<sup>[4]</sup>

## 实验结果与讨论

图 1 列出了在一系列不同浓度  $\text{HClO}_4$  溶液中氧在  $\text{Ti}/\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  电极上阳极析出极化曲

1988年9月20日收到初稿, 1989年1月20日收到修改稿。

线  $\varphi \sim \lg i$  的一部分。图 1a 和 1b 为两不同电极上取得的数据。图 1a 包括未列出的数据系分两次测完；图 1b 系在同一天内测完。由图 1 可见，所有浓度下的  $\varphi \sim \lg i$  曲线均由四个区域组成：(1)  $cd$  (电流密度 current density) 小于  $10^{-6} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  的平阶区域；(2) Tafel 斜率为  $0.039 \text{V}$  的低极化区域 ( $b_1$  区域)；(3) Tafel 斜率为  $0.118 \text{V}$  的高极化区域 ( $b_2$  区域)；(4) 偏离  $b_2$  区域，电位随  $cd$  发生剧烈变化的电位“突跃”区域。它在  $b_2$  区域之后 (图上未绘出)。这一开始“突跃”的  $cd$  大小与电极活性有关外，还与溶液浓度有关。在  $15 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  以上浓度下，浓度愈大这一  $cd$  愈小；在  $0.2 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  以下时，浓度愈小这一  $cd$  愈小。此外，由  $b_1$  区域向  $b_2$  区域发生转折的  $cd$  大小也与电极活性和浓度有关。电极活性愈大，这一  $cd$  也愈大。

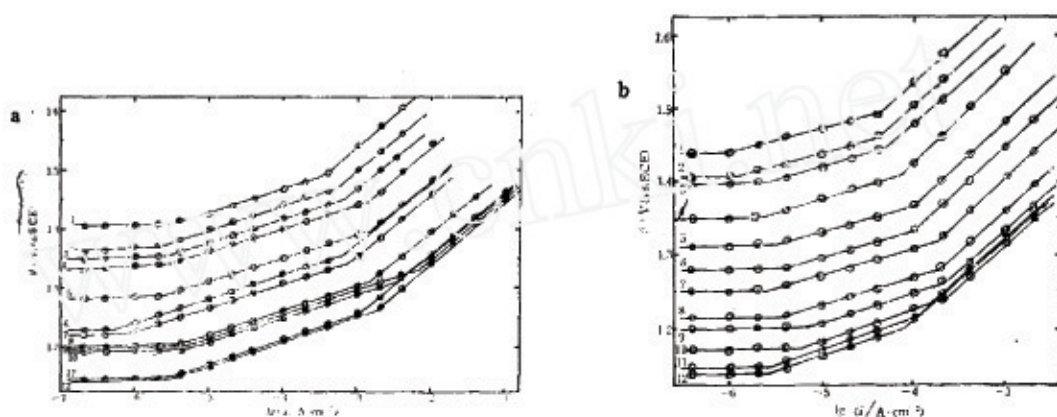


图 1 Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> 电极上阳极极化曲线 (25°C)  
 Fig. 1 Anodic polarization curves with Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> anode  
 Concentration of HClO<sub>4</sub> (mol kg<sup>-1</sup>): (1) 22.2; (2) 20.0; (3) 19.0; (4) 17.0;  
 (5) 14.0; (6) 12.0; (7) 10.0; (8) 7.0; (9) 5.0; (10) 2.0; (11) 1.0; (12) 0.3. (25°C).

表 1 在不同浓度 HClO<sub>4</sub> 溶液中 Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> 电极上  
 氧阳极析出电位 (V. vs. SCE, 25°C)

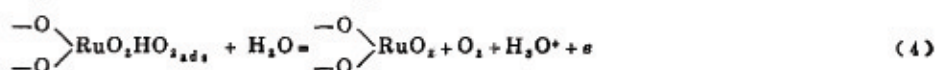
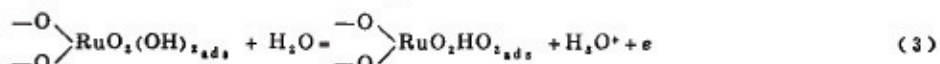
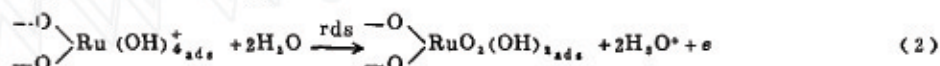
Table 1 Comparison of oxygen evolution potential for HClO<sub>4</sub>  
 solutions at various concentration on Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> electrodes (25°C)

m (mol · kg <sup>-1</sup> )	$\alpha_w$	$b_1$ region ( $i = 2.51 \times 10^{-6} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )		$b_2$ region ( $i = 2.51 \times 10^{-2} \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	
		(A)	(B)	(A)	(B)
22	0.0150	1.436	1.489	1.582	1.691
20	0.0252	1.415	1.449	1.541	1.658
18	0.0425	1.380	1.410	1.493	1.609
16	0.0702	1.353	1.379	1.453	1.573
14	0.1223	1.327	1.342	1.421	1.530
12	0.2030	1.299	1.308	1.423	1.490
10	0.3195	1.282	1.281	1.395	1.451
8	0.4687	1.250	1.256	1.358	1.412
6	0.6343	1.224	1.239	1.288	1.392
4	0.7915	1.242	1.217	1.298	1.369
2	0.9165	1.227	1.197	1.308	1.358
1	0.9632	1.187	1.188	1.279	1.364
0.1	0.9966	1.185	1.168	1.300	1.372

浓度对这一  $cd$  的影响, 其中以  $3-6 \text{ mol kg}^{-1}$  时, 这一  $cd$  为最大. 当大于以上浓度时, 这一  $cd$  随浓度增大略有减小. 当小于上述浓度时, 则当浓度减小时, 这一  $cd$  也随之减小.

表 1 为从图 1 所示两组完整的数据中分别在两 Tafel 区内固定一  $cd$  ( $b_1$  区,  $i = 2.51 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$ ;  $b_2$  区  $i = 2.51 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) 读取不同浓度下的  $\varphi$  值随溶液中  $a_w$  的变化. 图 2 表示了两 Tafel 区内在恒定  $cd$  下的  $\varphi \sim \lg a_w$  图. 由  $b_1$  区域所得  $\varphi \sim \lg a_w$  图是斜率为  $-4 \times 0.039 \text{ V}$  的直线, 即在  $b_1$  区域内对于  $a_w$  的反应级数为 4;  $b_2$  区域的  $\varphi \sim \lg a_w$  图是斜率为  $-0.200-0.220 \text{ V}$  的直线, 即在  $b_2$  区域对于  $a_w$  的反应级数接近于 2. 图 2a 每一直线段内点是在同一天内测定的; 两直线段 (如 1 和 1' 或 2 和 2') 间电位跳跃可能由于放置过程中电极表面状态的变化所致. 图 2b 重复实验表明, 虽然电极电位数值上稍有差别, 但由于所有曲线上的点均在同一天内测定, 表面状态较为一致, 故得到同一直线. 所得斜率 ( $\partial\varphi/\partial \lg a_w$ ) 与图 2a 完全一致. 尽管它们在电极电位数值上有差别, 但它们随  $a_w$  的变化规律是相同的.

由以上实验结果可以假设在酸溶液中  $\text{Ti/RuO}_2 + \text{TiO}_2$  电极上氧阳极析出过程的机理如下:



其中(2)为控制步骤; (3)、(4)为可能的步骤. 由此可推导出动力学方程如下:

在低极化区 ( $k_{-1}/k_1 \gg 1 + k_2/k_1$ ),  $\theta \approx k_1/k_{-1}$ .

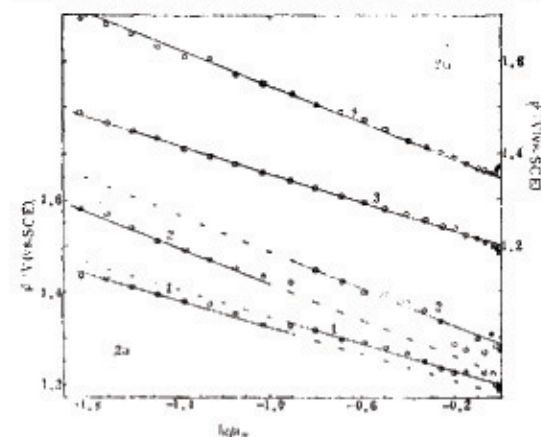


图 2 恒定电流密度下  $b_1$  和  $b_2$  区域的  $\varphi \sim \lg a_w$  关系图 ( $\text{Ti/RuO}_2 + \text{TiO}_2$  电极,  $25^\circ\text{C}$ ). 曲线 1, 2 为同一电极, 分两次测定; 3, 4 为另一电极, 系在同一天内测定

Fig. 2 Relation between  $\varphi$  and  $\lg a_w$  on  $\text{Ti/RuO}_2 + \text{TiO}_2$  electrode ( $25^\circ\text{C}$ ). 1, 2 at  $i = 2.51 \times 10^{-5} \text{ Acm}^{-2}$  ( $b_1$  region); 3, 4 at  $i = 2.51 \times 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$  ( $b_2$  region)

$$\begin{aligned} \varphi = & -2.303[RT/(1+\beta)F] \lg k_1^0 k_2^0 / k_2^0 \\ & -2.303[RT/(1+\beta)F] \cdot \lg a_w^4 + \psi_1 \\ & - (aq_1 + \beta q_2) / (1+\beta)F \\ & + 2.303[RT/(1+\beta)F] \lg i \quad (5) \end{aligned}$$

这与低极化区所得实验结果相符.

高极化区 ( $k_{-1}/k_1 \ll 1 + k_2/k_1$ ),  $\theta \approx k_1 / (k_1 + k_2)$ . 当  $k_1 \ll k_2$  时,  $\theta \approx k_1 / k_2$ , 则有

$$\begin{aligned} \varphi = & -2.303(RT/\beta F) \lg k_1^0 \\ & -2.303(RT/\beta F) \lg a_w^2 + \psi_1 - q_1/F \\ & + 2.303(RT/\beta F) \lg i \quad (6) \end{aligned}$$

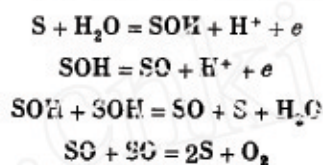
当  $k_2 \ll k_1$  时,  $\theta \approx 1$ , 则有

$$\begin{aligned} \varphi = & -2.303(RT/\beta F) \lg k_2^0 \\ & -2.303(RT/\beta F) \lg a_w^2 + \psi_1 \\ & - (q_2 - q_1) / F + 2.303(RT/\beta F) \lg i \quad (7) \end{aligned}$$

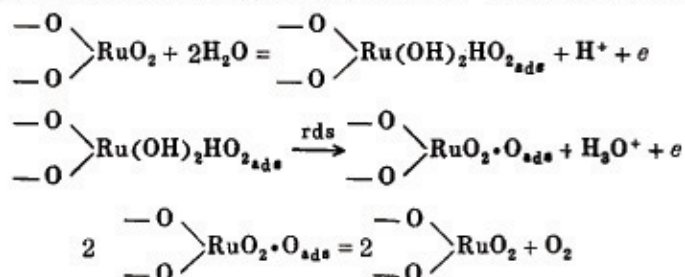
由式(6)和(7)可见, 在高极化区不论哪种

情况, 无论是 Tafel 斜率或对于  $a_w$  的反应级数上均与实验结果相符。以上式中  $k_1^0$ 、 $k_{-1}^0$  和  $k_2^0$  分别为步骤(1)正向、步骤(1)逆向和步骤(2)正向反应速度常数;  $\theta$  为  $\begin{matrix} -O \\ \diagup \\ Ru(OH)_2 \\ \diagdown \\ -O \end{matrix}$  基在电极表面的复盖分数;  $k_1$ 、 $k_{-1}$  和  $k_2$  分别为步骤(1)正向(当  $\theta \rightarrow 0$  时)、步骤(1)逆向(当  $\theta \rightarrow 1$  时)和步骤(2)正向(当  $\theta \rightarrow 1$  时)反应速度;  $q_1$  和  $q_2$  分别为反应中间基  $\begin{matrix} -O \\ \diagup \\ Ru(OH)_2 \\ \diagdown \\ -O \end{matrix}$  和  $\begin{matrix} -O \\ \diagup \\ RuO_2(OH)_2 \\ \diagdown \\ -O \end{matrix}$  在电极表面的吸附热;  $\psi_1$  为分散双层的电位降。

上述反应机理的模型与文献[5]提出的机理不同, 后者认为



但按此机理所导出的动力学方程是不符合以上实验结果。但如作如下修改:



由此推导得到的动力学方程式, 在 Tafel 斜率上与以上完全一致, 仅在反应级数上稍有差别。根据后一机理,  $b_1$  区域  $i \sim a_w^2 \cdot a_H^{-1}$ ;  $b_2$  区域  $i \sim a_w^2$  (当  $k_1 \ll k_2$  时), 或  $i \sim a_w^0$  (当  $k_2 \ll k_1$  时)。由以上实验得到不同浓度下固定  $cd$  下的  $\varphi$  值, 如作  $\varphi - \lg a_w^2 \cdot a_H^{-1}$  图是斜率为  $-0.039V$  的直线, 即  $b_1$  区域  $i \sim a_w^2 \cdot a_H^{-1}$ ; 而  $b_2$  区域为  $i \sim a_w^2$ 。在 Tafel 斜率和反应级数上也与这一机理所导出的动力学方程基本相符。但它与前面提出的反应机理其中哪一比较更符合客观实际, 将有待于研究微观反应动力学与现场测试手段相结合的方法进行分辨。

#### 参 考 文 献

- [1] Lu P.W.T. and Srinivasan, S., *J. Appl. Electrochem.*, 1979, 9, 269.
- [2] Trasatti, S., O Grady, W.E. in Gerischer, H. and Tobias C.W. (Ed.) *Advances in Electrochemistry & Electrochemical Engineering* Vol.12, p.177, Wiley-Interscience, New York, 1981.
- [3] 金世雄, 张 华, 王 岚, 陈玉璞, 物理化学学报, 1988, 4(1), 50.
- [4] Conway, B.E., *Electrochemical Data*, Ph.D.D.I.C, p.75, 1962.
- [5] Lodi, G., Sivieri, E., Battisti, A. de and Trasatti, S., *J. Appl. Electrochem.*, 1978, 8, 135.

# KINETICS AND MECHANISM OF OXYGEN EVOLUTION AT Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> ANODES IN ACID SOLUTIONS

Jin Shixiong\*    Wang Lan

(Department of Chemistry, Nankai University)

## ABSTRACT

The kinetics of anodic O<sub>2</sub> evolution on Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> anodes was studied in acid solutions, by with two Tafel regions have been confirmed. At low current densities i. e. the first Tafel region  $\partial \eta / \lg i = 2.303RT / ((1 + \beta)F)$ , whereas at high cds i. e. second Tafel region it is  $2.303RT / \beta F$ . in the low current densities region, the reaction order with respect to  $a_w$  is 4. For the second Tafel region the reaction order is 2.

The kinetic data obtained show that the rate determining step of the anodic evolution of oxygen on Ti/RuO<sub>2</sub> + TiO<sub>2</sub> anodes in acid solutions is

