

循环伏安法测定硼氢根离子

陶松^{1,2} 房春晖¹ 房艳¹ 周永全¹ 朱发岩^{1,2},
戈海文¹ 许沙^{1,2} 陈巧玲^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 主要用圆盘 Au 电极的电化学循环伏安法定量分析强碱性溶液中 BH_4^- 的浓度。实验采用三电极体系, 工作电极为 Au 电极, 参考电极为 Hg/HgO 电极, 分别用铂、石墨作辅助电极, 测定了在碱性体系中不同浓度 NaBH_4 溶液的循环伏安图, 得到相应浓度下峰值电流值, 并讨论了在同一浓度下扫描速度对 BH_4^- 氧化电流的影响。实验还测量了以镍电极、铂电极为工作电极时溶液的循环伏安图, 并与 Au 电极结果做了对比。结果表明, BH_4^- 在 Au 电极上活性最高, Au 电极做工作电极的三电极体系测量 BH_4^- 离子浓度是一种简单、快速的方法, 在测定范围内 ($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$) 线性关系良好。

关键词: NaBH_4 溶液; Au 电极; 电化学; 循环伏安图

中图分类号: O613.81; O657

文献标识码: A

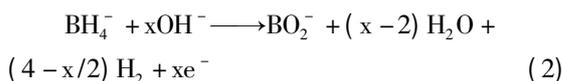
文章编号: 1008-858X(2012)03-0032-05

1 前言

NaBH_4 是常用的络合型氢化物, 它是一种稳定且具有优良选择性的“万能还原剂”, 可广泛用于醛类、酮类和酰氯类等的还原。同时也是优良的储氢材料和燃料电池的首选氢源^[1-2]。 NaBH_4 作为燃料电池阳极燃料的研究备受关注。当被用作燃料电池时, 电极反应为:



此反应的标准电极电势为 -1.24V 。然而, 由于电极催化性能的差异, 实际上 BH_4^- 的电化学氧化反应如下:



在多数情况下, x 小于理论电子数 8, 但在 Au 电极上, 通常被认为发生 8 电子或近 8 电子反应^[3-6]。Liu 通过研究发现, 当 $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-] \geq$

5 时, 发生近 8 电子反应, 当 $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-] < 5$ 时, 发生 3 电子反应^[7]。因此实验时, 严格控制 NaOH 与 NaBH_4 浓度比大于 5, 以使电化学反应过程基本相同, 获得的结论更加准确可靠。

目前 NaBH_4 价格昂贵等因素限制了其广泛应用。利用其副产物 NaBO_2 电解生成 NaBH_4 是研究的热点之一^[8-9]。电解 NaBO_2 生成 NaBH_4 需要有一种准确痕量 NaBH_4 分析方法。比较常见 BH_4^- 的分析方法有氢气生成法^[10]、酸滴定法^[11]、碘量法^[12]、开路电压法^[13] 和循环伏安法^[14] 等。其中碘量法、开路电压法以及循环伏安法是比较常见的方法。碘量法适合于常量分析。开路电压法测量范围有限, 且误差比较大。以 Au 电极作为工作电极的循环伏安法研究 NaBH_4 在国外文献中报道较多^[14-17], 但在国内未见到相关报道。金电极上 BH_4^- 循环伏安法是一种定量的分析方法, 这主要与 Au 具有比较高的稳定性, 发生

收稿日期: 2012-03-15; 修回日期: 2012-04-16

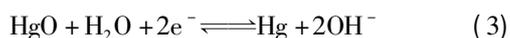
基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-EW-307)

作者简介: 陶松(1986-) 男, 硕士研究生, 主要研究方向为溶液化学。taosong521@163.com。

通信作者: 房春晖。E-mail: fangch@isl.ac.cn。

电化学反应时具有比较低的背景电流有关。

本文用采用三电极体系,以 Au 电极为工作电极,测定了强碱性溶液中不同浓度 NaBH_4 溶液循环伏安图,并对其峰值电流进行拟合。由于实验过程中溶液呈碱性,参考电极选用 Hg/HgO 电极,盐桥溶液为 1 mol NaOH 电极反应为:



甘汞电极相对标准氢电极电势为 0.1135 V 。实验还分别用 Pt、Ni 做工作电极测量了碱性溶液中 NaBH_4 溶液的循环伏安特性,结果表明 Au 电极做工作电极的三电极体系测量 BH_4^- 离子浓度相对于其它电极有比较大的优势。

2 实验部分

实验用试剂为天津大茂化学试剂厂出品 AR 级氢氧化钠和天津科密欧化学试剂有限公司出品 AR 级硼氢化钠。蒸馏水用金坛市金南仪器厂生产的 SYZ-550 型石英亚沸高纯水蒸馏器制得,使用前煮沸并除去 CO_2 。 NaOH 储备液用饱和 NaOH 溶液配制,配制的 NaOH 溶液经分析浓度为 2.14 mol/L 。 NaBH_4 在空气中不稳定,容易吸水,在称量时采用质量差法。

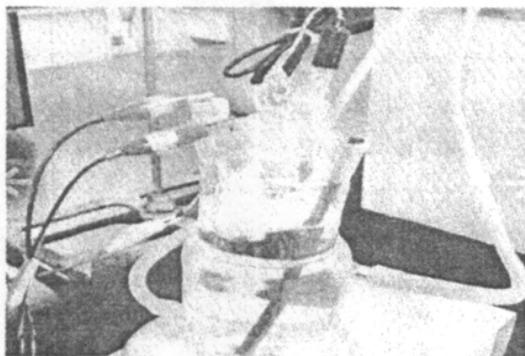


图1 自行设计恒温水浴五口瓶

Fig. 1 Five-hole bottle of constant temperature designed by ourselves

实验的仪器为上海华辰 CHI660b 电化学工作站, Au 电极和 Pt 电极直径均为 4 mm 圆盘电极,石墨电极为 $6 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 光谱纯石墨,参比电极为 Hg/HgO (1 mol/L NaOH)。Au、Pt、Ni 电极在使用前用鹿皮打磨光滑,然后在稀

H_2SO_4 中放置 1 h ,以除去表面氧化物。最后用乙醇和蒸馏水清洗,分别除去电极表面的有机物和杂质。石墨电极用鹿皮打磨光滑,并用蒸馏水清洗干净。实验在自制五口瓶(图1)进行,控温水浴为宁波海曙赛福实验仪器厂 GDH-4015W 高精度恒温水浴槽。搅拌器为江苏金坛市大地自动化仪器厂 CJJ79-4 磁力加热搅拌器。

电化学测试采用三电极体系,其装置如图1所示。被测体系由工作电极“WE”,参比电极“RE”和辅助电极“CE”组成。利用三电极体系既可以使研究电极上界面上有电流通过,又不影响参比电极电位的稳定。

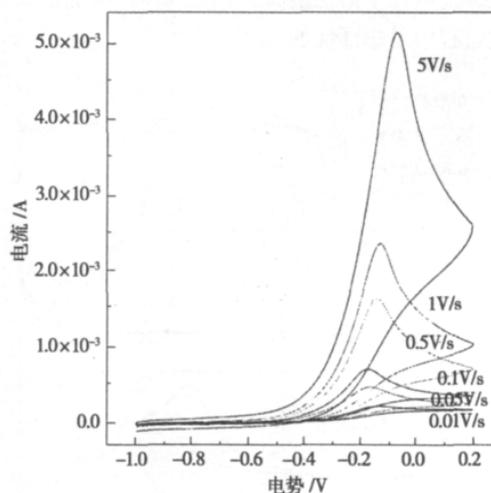


图2 扫描速率对硼氢化钠氧化峰的影响

Fig. 2 Influence of scanning rate on the oxidation of NaBH_4

3 结果与讨论

3.1 扫描速度的影响

在 2.14 mol/L 的 NaOH 溶液中,配置 0.03175 mol/L 的 NaBH_4 溶液,其在 Au 电极上不同扫描速度的循环伏安图如图2所示,可以看出,阴极与阳极峰并不对称,即阴极反应与阳极反应是非可逆反应。随着扫描速度的增大,峰值电流逐渐增大,这是由于速度增大,扩散层越薄,扩散流量越大^[18]。聚集到电极表面的 BH_4^- 离子越多,相应的实验误差也就越大。因此,在下面

的实验过程中,选择的扫描速度为0.05 V/s。根据 Randles-Sevcik 公式,反应电流 i_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 成正比,峰电流(i_p)的表达式如式(4)所示。由图3可以看出,实验电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 线性关系比较好,证实了 NaBH_4 在 Au 电极上的氧化反应为扩散控制反应。

$$i_p = 2.69 \times 10^5 10^5 n^{3/2} D_0^{1/2} c_0 v^{1/2} \quad (4)$$

3.2 Ni、P 以及 Au 电极循环伏安图对比

图4分别为 Au、Ni、Pt 为工作电极时,浓度分别为 0.003 63 mol/L 及 0.025 1 mol/L NaBH_4 溶液循环伏安图。由图可以看出, BH_4^- 在 Au 电极上电化学活性最高, Ni 在 NaBH_4 电催化氧化过程中是非活性的。

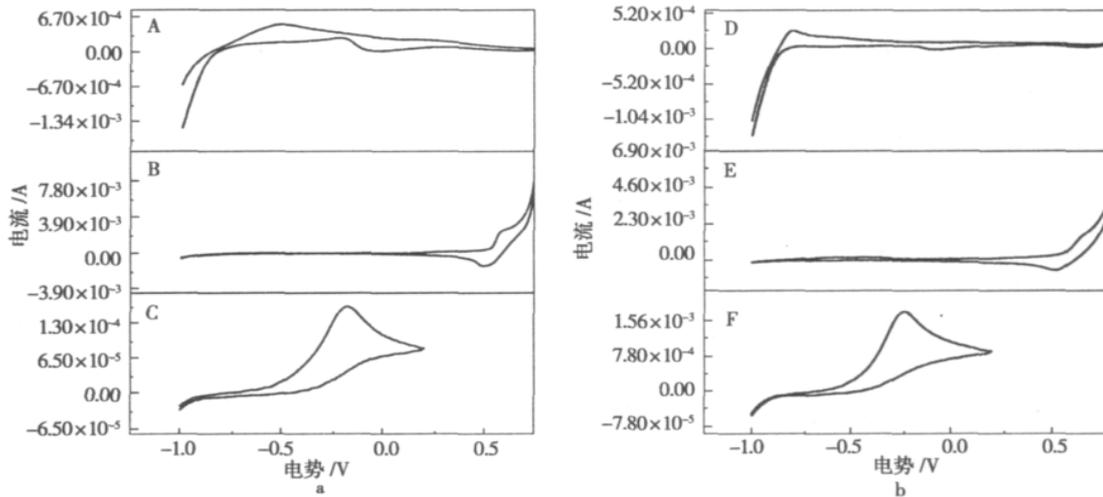


图4 (a) 0.003 63 mol/L NaBH_4 溶液在 Au(C) ,Ni(B) ,Pt(A) 上循环伏安图
(b) 0.025 1 mol/L NaBH_4 溶液在 Au(D) ,Ni(E) ,Pt(F) 上循环伏安图

Fig.4 (a) The cyclic voltammograms of 0.003 63 mol/L NaBH_4 on Au(C) ,Ni(B) ,Pt(A) electrode
(b) The cyclic voltammogram of 0.025 1 mol/L NaBH_4 on Au(D) ,Ni(B) ,Pt(A) electrode

3.3 以金电极为工作电极 BH_4^- 的氧化

由公式(4)可以得到,实验电流 i_p 与 NaBH_4 初始浓度呈现线性关系,这种线性关系可以为分析 BH_4^- 浓度提供依据。图5与图6分别是以金电极为工作电极,以铂电极与以石墨电极为辅助电极时,不同浓度 NaBH_4 在 2.14 mol/L 的 NaOH 溶液中循环伏安图,与文献报道相一致^[14], -0.2 ~ 0 V 之间的峰为

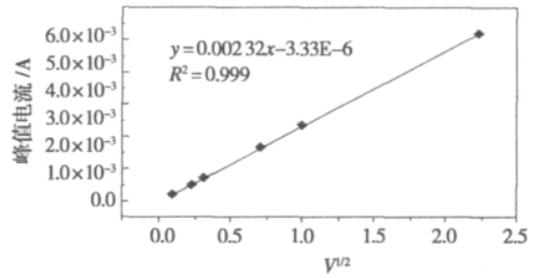


图3 峰值电流与扫描速率平方根值 $i_p - v^{1/2}$ 图

点线为实验线;实线为拟合线

2.14 mol/L NaOH + 0.031 75 mol/L NaBH_4 溶液,金电极

Fig.3 Relation of peak current i_p to the square root of scanning rate $v^{1/2}$ Symbol \times ; solid curve calcd

2.14 mol/L NaOH + 0.031 75 mol/L NaBH_4 solution , Au electrode

BH_4^- 氧化峰。表1为辅助电极分别是铂和石墨时,不同浓度 NaBH_4 溶液峰值电流的值。图6与图8分别为峰值电流随 NaBH_4 浓度变化图,由图可得,线性关系比较好,表明用峰值电流法测量 BH_4^- 浓度是可行的。

三电极体系有极化回路和电位测量回路两个回路。极化回路是研究电极和辅助电极之间的回路,有极化电流通过。因此极化电极的选择比较重要,一般常用的辅助电极为铂电极和

石墨电极。本实验分别用铂和石墨做辅助电极,测量了 Au 电极上 NaBH₄ 循环伏安图,计算的结果都比较理想,说明 Au 电极定量分析 BH₄⁻ 是一种比较理想的电极。

表 1 不同浓度 NaBH₄ 溶液峰值电流值

Table 1 Peak current at different concentrations of NaBH₄

浓度 / (mol · L ⁻¹)	峰值电流 (Pt) / (10 ⁻⁴ A)	峰值电流 (C) / (10 ⁻⁴ A)
0.000 675	0.307 9	0.362 9
0.001 18	0.362 9	0.609 6
0.001 57	0.755 8	0.735 9
0.002 69	1.289	1.38
0.003 63	1.501	1.622
0.007 33	3.55	3.678
0.013 9	7.55	7.045
0.022 2	11.3	10.4

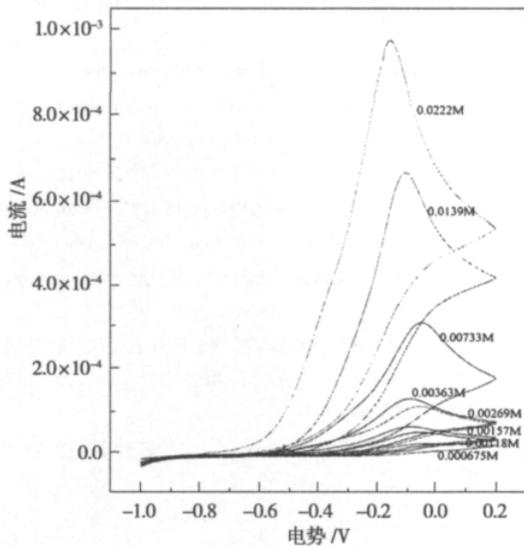


图 5 不同浓度 NaBH₄ 溶液的循环伏安图

金工作电极,铂辅助电极, Hg/HgO 参考电极

Fig.5 The cyclic voltammograms of different concentration of NaBH₄ solutions

(Au as WE; Pt as CE; Hg/HgO as RE)

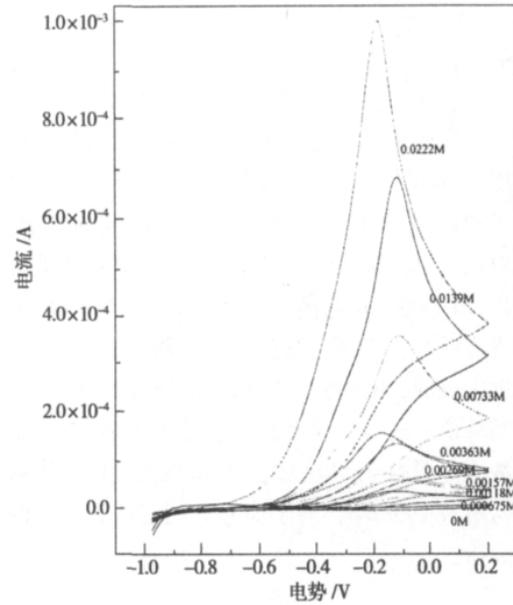


图 6 峰电流随 NaBH₄ 浓度的变化

金工作电极,石墨辅助电极, Hg/HgO 参考电极

Fig.6 Dependence of peak current on different concentration of NaBH₄ (Au as WE; graphite as CE; Hg/HgO as RE)

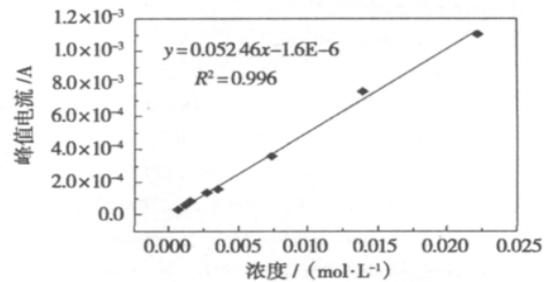


图 7 峰电流随 NaBH₄ 浓度的变化

金工作电极,铂辅助电极, Hg/HgO 参考电极

Fig.7 Dependence of peak current on different concentration of NaBH₄ (Au as WE; Pt as CE; Hg/HgO as RE)

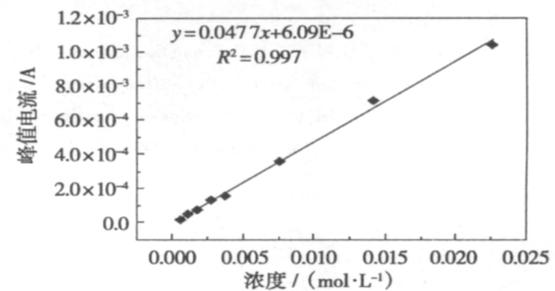


图 8 峰电流随 NaBH₄ 浓度的变化

金工作电极,石墨辅助电极, Hg/HgO 参考电极

Fig.8 Dependence of peak current on different concentration of NaBH₄ (Au as WE; graphite as CE; Hg/HgO as RE)

4 总 结

实验采用三电极体系,测定了不同扫描速度下 NaBH_4 在 Au 电极上循环伏安图,并讨论了扫描速度对 BH_4^- 氧化电位及电流的影响。对比了 Au、Ni、Pt 的电极活性,由实验结果可得, BH_4^- 在 Au 电极上活性最高,在 Ni 电极上没有活性。实验还测量了分别用石墨、铂做辅助电极时,不同浓度 NaBH_4 溶液循环伏安图,其峰值电流线性关系较好。结果表明,在测量浓度范围内,Au 电极做工作电极的三电极体系对溶液中的 BH_4^- 离子能够达到定性和定量的分析。

参考文献:

- [1] Michael V M, Allen J B. Voltammetric method for the determination of borohydride concentration in alkaline aqueous solutions[J]. *Anal. Chem.*, 1991, 63(5): 532 - 533.
- [3] Steven C A, Per O, Michael T K, *et al.* A novel high power density borohydride-air cell[J]. *J. Power Sources*, 1999, 84(1): 130 - 133.
- [4] Gyenge E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(1): 965 - 978.
- [5] Chatenet M, Micoud F, Roche I, *et al.* Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium borohydride electrolyte, Part I. BH_4^- electro-oxidation on Au and Ag catalysts[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(25): 5459 - 5467.
- [6] Atwan M H, Macdonald C L B, Northwood D O, *et al.* Colloidal Au and Au-alloy catalysts for direct borohydride fuel cells: electrocatalysis and fuel cell performance[J]. *J Power Sources*, 2006, 158(1): 36 - 44.
- [7] Liu B H, Yang J Q, Li Z H P. Concentration ratio of $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$: A controlling factor for the fuel efficiency of borohydride electro-oxidation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(23): 9436 - 9443.
- [8] Gyenge E L, Oloman C W. Electrosynthesis attempts of tetrahydridoborates[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1998, 28(10): 1147 - 1151.
- [9] Santos D M F, Sequeira C A C. On the electrosynthesis of sodium borohydride[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(18): 9851 - 9861.
- [10] Krynitsky J A, Johnson J E, Carhart H W. Determination of lithium aluminum hydride in solution[J]. *Anal. Chem.*, 1948, 20(4): 311 - 312.
- [11] William D D, Mason L S, Stegeman G. The heats of formation of sodium borohydride, lithium borohydride and lithium aluminum hydride[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71(8): 2775 - 2781.
- [12] Lyttle D A, Jensen E H, Struck W A. Simple volumetric assay for sodium borohydride. *Anal. Chem.*, 1952, 24(11): 1843 - 1844.
- [13] Santos D M F, Sequeira C A C. Sodium borohydride determination by measurement of open circuit potentials[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2009, 627(1-2): 1 - 8.
- [14] Michael V M, Hongium Y, Allen J B. Borohydride oxidation at a gold electrode[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139(8): 2212 - 2217.
- [15] Hüseyin C, Mükerrerem S, Aksuc M L, *et al.* The investigation of the electrooxidation of sodium borohydride on various metal electrodes in aqueous basic solutions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(5): 588 - 593.
- [16] Gholamreza R, Janik M J. Borohydride oxidation over Au(111): A first-principles mechanistic study relevant to Direct Borohydride Fuel Cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(1): B86 - B92.
- [17] Colominas S, McLafferty J, Macdonald D D. Electrochemical studies of sodium borohydride in alkaline aqueous solutions using a gold electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(13): 3575 - 3579.
- [18] 张占军, 李经建, 吴锡尊, 等. 肾上腺素电氧化过程的快速扫描循环伏安研究[J]. *物理化学学报*, 2001, 17(6): 542 - 546.

(下转第 42 页)

- [17] Horvath A L. Handbook of aqueous electrolyte solutions physical properties, estimation, and correlation methods [M]. New York: Ellis Horwood, Halsted: 1985: 106 - 284. pairing in $\text{LiB}(\text{OH})_4$ and $\text{NaB}(\text{OH})_4$ aqueous solutions. A solution study [J]. J. Solution Chem. 1980 9 (8) 617 - 625.
- [18] Corti H, Crovetto R, Fernandez-Prini R. Mobilities and ion-

Chemical Species Distribution and Physicochemical Properties in Aqueous Lithium Metaborate

XU Sha^{1,2}, FANG Yan¹, FANG Chun-hui¹, ZHOU Yong-quan^{1,2}, ZHU Fa-yan^{1,2}, TAO Song^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: The density, conductivity and pH of the lithium metaborate aqueous in different concentration have been measured at 298.15 and 323.15 K, respectively. The authors calculated the chemical species distributions from pH and the chemical equilibrium constants of polyborates. According to the chemical species distribution, the inter-conversion process among all the borate anions have been inferred in the present paper, the partial molar volume and the empirical coefficients in Onsager's equation of molar conductivity were calculated and fitted. Comparing with the literature, the calculated partial molar volume and the limiting molar conductivity were in good agreement.

Key words: Lithium metaborate; Species distribution; Inter-conversion process; Density; Conductivity

(上接第 36 页)

Determinate BH_4^- of Solutions by Cyclic Voltammetry

TAO Song^{1,2}, FANG Chun-hui¹, FANG Yan¹, ZHOU Yong-quan¹, ZHU Fa-yan^{1,2},

GE Hai-wen¹, XU Sha^{1,2}, CHEN Qiao-lin^{1,2}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: In this paper, the disk Au electrode of electrochemistry cyclic voltammetry was used to determine the concentration of BH_4^- in strong alkaline solutions. The 3-electrode system was used in the experiment, the working electrode is Au, the reference electrode is Hg/HgO, and the auxiliary electrode is Pt or C, respectively, different concentration of NaBH_4 were tested in alkaline solutions. We obtain the peak current of correspond concentration and discuss the influence of different scanning speeds at the same concentration. The cyclic voltammograms of NaBH_4 solution on Ni, Pt electrode was also obtained and contrast to the Au electrode, the result shows that BH_4^- has the highest activities on Au electrode. It is a simple and fast way to determine BH_4^- of 3-electrode system with Au as working electrode and the linear relation is good in the measurement range.

Key words: NaBH_4 solutions; Au electrode; Electrochemistry; Cyclic voltammogram