

碱性溶液中 BH_4^- 的电化学氧化机理及 伏安法测定

周永全^{1,2}, 房春晖¹, 房 艳¹, 唐玉玲^{1,2}, 杨子祥^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:对比 NaBH_4 碱性溶液 Cu、Ag、Ni、Pt 和 Au 电极的循环伏安特性发现, BH_4^- 在 Au 电极上活性最强, Pt 有一定的活性, 而 Cu、Ag 及 Ni 几乎没有活性。用三电极体系研究了 BH_4^- 在 Au 电极上的氧化机理, 分析了碱性体系中不同浓度 NaBH_4 溶液的线性循环伏安特性, 讨论了扫描速度、 OH^- 和 B(OH)_4^- 浓度等对 BH_4^- 氧化峰电位及峰电流的影响。结果表明, 以 Au 电极为工作电极的峰值电流法是 BH_4^- 离子定性和定量检测的一种简单、快速、准确的方法。同时, 溶液中较大浓度范围内变化的 OH^- 和 B(OH)_4^- 对 NaBH_4 的分析无明显影响。

关键词: NaBH_4 ; Au 电极; 电分析; 伏安法

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2014)04-0017-09

引言

硼氢化钠(NaBH_4)是一种稳定而具有选择性的“万能还原剂”, 可广泛用于醛类、酮类和酰氯类的还原等, 同时也是优良的化学储氢材料和燃料电池的首选氢源^[1-3]。目前, NaBH_4 高昂的价格限制了其广泛应用。制备 NaBH_4 的传统方法有 Schlesinger 法、Bayer 法、直接还原法、机械—化学还原结合法、辐射法等(参考 Wu^[4] 及 Santos^[5] 等的综述)。这些合成方法均含有较多的反应步骤, 大多需要在高温高压下进行, 操作条件比较苛刻, 而且都需要消耗大量价格昂贵的化学还原剂。电化学还原硼酸盐溶液制取 NaBH_4 因其实验操作简单, 不存在副产物及有毒、有害气体释放等优点, 可实现硼的循环利用, 显著降低 NaBH_4 的使用成本。通过

NaBH_4 规模利用产生的副产物 NaB(OH)_4 电化学还原制备 NaBH_4 已成为研究的热点^[6-8]。电化学还原 NaB(OH)_4 制备 NaBH_4 需要有一种简单有效的 NaBH_4 分析方法。 NaBH_4 分析的常见方法有量气(H_2)法、碘量法、银量法及开路电压法等^[9-10]。量气法的影响因素较多, 其准确性是值得怀疑的。碘量法和银量法是典型的化学滴定方法, 其主要应用于常量分析, 且溶液中少量的还原性杂质等也会使得 BH_4^- 分析结果偏高, 甚至得出错误的结论^[11-13]。开路电压法测量范围有限, 对较低浓度的 BH_4^- 不敏感, 且受到溶液中其中的氧化态 $[\text{B(OH)}_4^-]$ 的影响较大。以 Au 电极伏安峰值电流法, 检测 NaBH_4 在文献中已有报道^[14-15], 但缺乏对 Au 电极上的 BH_4^- 氧化机理和分析影响因素的系统研究。

本文采用三电极体系, 分别研究了以 Cu、

收稿日期: 2014-04-08; 修回日期: 2014-09-12

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

作者简介: 周永全(1984-), 男, 博士, 助理研究员, 从事溶液结构及溶液电化学研究。

通信作者: 房 艳。Email: fangy8@isl.ac.cn。

Ag、Ni、Pt 和 Au 为工作电极 NaBH_4 碱性溶液的伏安特性,着重分析了 BH_4^- 在 Au 电极上的电极氧化过程,建立了 Au 电极线性伏安峰值电流法分析 NaBH_4 的方法,系统探讨了工作电极面积、NaOH 浓度、氧化态 $[\text{NaB}(\text{OH})_4]$ 浓度等对分析结果的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

氢氧化钠 (GR, 天津大茂化学试剂厂); 硼氢化钠 (AR, 天津科密欧化学试剂有限公司); 蒸馏水 ($\kappa < 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$), 使用前煮沸除去 CO_2 。用 NaOH 溶液配制一定质量分数的 NaBH_4 储备液。 NaBH_4 在空气中不稳定, 容易吸水, 在称量时采用质量差法, 配好的 NaBH_4 碱性溶液, 迅速转移至聚四氟乙烯塑料瓶中, 并存放于冰箱中 (约 0°C 保存), 以尽可能地避免 NaBH_4 的水解, 可使其在一周内 NaBH_4 的浓度无明显变化。

1.2 实验仪器

电化学工作站 (Autolab PGSTAT128N, 瑞士万通), Au、Pt 圆盘电极 ($\Phi = 2 \text{ mm}$ 和 $\Phi = 4 \text{ mm}$, 天津艾达科技发展有限公司)。Ni、Cu 和 Ag 电极的制作, 截取上述金属片约 10 cm , 将一端封于塑料筒内, 另一端的露出, 用环氧树脂和混合固化剂按 100:20 的质量比混合、调匀后浇注于一端封闭的塑料筒内, 使工作电极其表面积为 0.25 cm^2 。工作电极在使用前用 2 000 # 和 5 000 # 金相砂纸打磨光滑, 然后在 1 mol/L 稀 H_2SO_4 中放置 1 h 以除去表面氧化物。再用乙醇和蒸馏水超声反复清洗, 以除去电极表面的有机物和杂质。

石墨辅助电极为 $\Phi = 6 \text{ mm}$ 光谱纯石墨棒, 用 2 000 # 金相砂纸打磨光滑, 在放大镜下观察无明显裂纹, 并用蒸馏水清洗干净。由于实验过程中溶液的碱度比较大, 参考电极选用 Hg/HgO 电极, 盐桥溶液为 1 mol/L NaOH, 此甘汞电极相对标准氢电极电势为 0.1135 V 。用 GDH-1015W 型高精度恒温水浴槽 (宁波海曙

赛福实验仪器厂) 控制实验温度为 $(298.15 \pm 0.01) \text{ K}$ 。

2 结果与讨论

2.1 工作电极材料

图 1 分别为 Cu、Ag、Ni、Pt 和 Au 为工作电极时, 0.002 mol/L NaBH_4 碱性溶液的循环伏安 (CV) 图。由图中可以看出, BH_4^- 在 Au 电极上电化学活性最高, Pt 对 BH_4^- 的电化学活性有一定的催化活性。而 Cu、Ag 及 Ni 在 NaBH_4 电催化氧化过程中都是非活性的^[16]。同时, 强碱性溶液还对 Cu 和 Ag 有较强的氧化作用, 因此我们认为 Au 电极是 BH_4^- 分析的最佳工作电极。

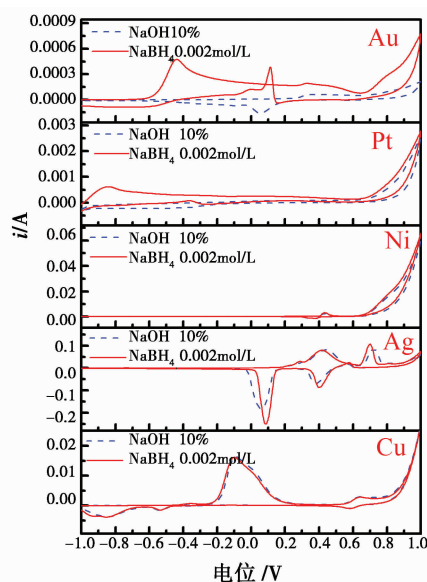


图 1 工作电极分别为 Cu、Ag、Ni、Pt 和 Au, NaBH_4 浓度 0.002 mol/L 循环伏安图

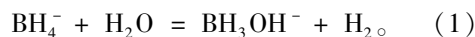
Fig. 1 Cyclic voltammograms of 0.002 mol/L NaBH_4 on Cu, Ag, Ni, Pt and Au electrode

2.2 BH_4^- 的在 Au 电极上的氧化机理

图 2a 是以 Au 电极为工作电极, 石墨电极为辅助电极时, 0.002 mol/L NaBH_4 在 10.0% 的 NaOH 溶液中的循环伏安图, 该结果和文献报道的^[17-19]一致。从图中可以看出, NaBH_4 的循环伏安曲线较为复杂, 存在着多个氧化峰, 且未发现明显的还原峰, 表明 NaBH_4 在 Au 电极上

的反应是一个不可逆的氧化过程。其中,比较明显的峰一个在 -0.436 V 位置处,另一个在 0.326 V 位置处。在回扫过程中, 0.116 V 处又出现了一个大而尖的氧化峰。其中,在 -0.436 V 处的峰是 BH_4^- 在 Au 上发生接近 8 电子过程的直接氧化过程,在 0.326 V 左右的氧化峰为 Au 的部分氧化峰,该峰通常出现在 $0.2 \sim 0.4\text{ V}$ 之间^[20-22] (图 2b),其中 0.32 V 和 0.48 V 的氧化峰分别对应于 Au 氧化为 AuOH (Au_2O) 和 AuOH_3 (Au_2O_3); 在 0.116 V 处出现的氧化峰

为 BH_4^- 水解反应中间产物 $[\text{BH}_3\text{OH}^-]$, 式(2) 在部分氧化 Au 电极上的氧化过程^[17]。通过改变循环伏安的扫描范围,当氧化电位小于 0.2 V 时 c_1 氧化峰消失(图 2c)。



我们选择 -0.436 V 处的特征峰进行分析,实际上 BH_4^- 的电化学氧化反应如下,

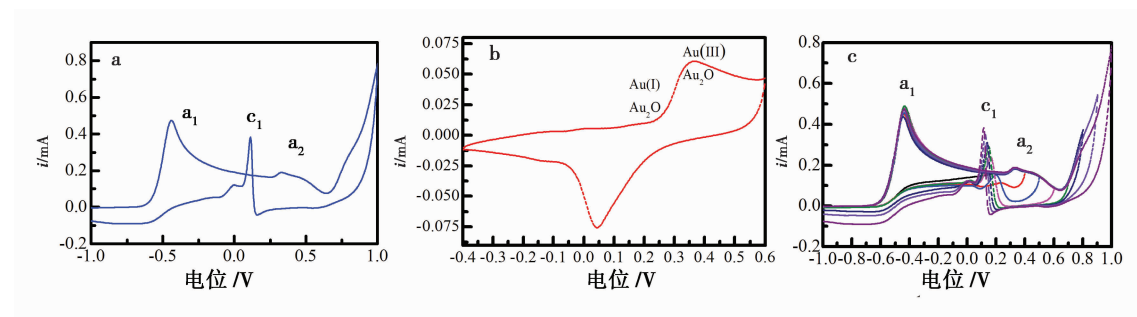
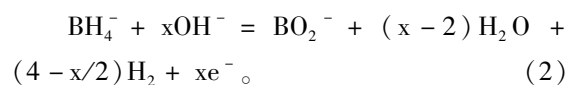


图2 Au 电极上, $0.002\text{ mol/L NaBH}_4$ (10.0% NaOH) 溶液中的循环伏安图 (a); Au 电极在 10.0% NaOH 溶液中的循环伏安图 (b); 不同的扫描范围下, 0.002 mol/L 的 NaBH_4 溶液在 Au 电极上的循环伏安图 (c)

Fig.2 The CV of $0.002\text{ mol/L NaBH}_4$ in 10.0% NaOH solution on the Au electrode (a); The CV of 10.0% NaOH solution on the Au electrode (b); The CVs of $0.002\text{ mol/L NaBH}_4$ on the Au electrode with different scan ranges (c)

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。Liu^[23] 通过研究发现, 当 $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-] \geq 5$ 时, 发生的反应为近 8 电子反应, 当

$[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-] < 5$ 时, 发生的反应为 3 电子反应。因此, 在利用 a_1 峰进行定量分析的过程中保持 $[\text{NaOH}]/[\text{NaBH}_4] \geq 5$, 使电化学反应过程基本相同, 以获得更加准确可靠的结果。

表1 不同扫描速度下 0.004 和 0.01 mol/L NaBH_4 溶液 CV 曲线的峰电位和峰电流

Table 1 Peak current and potential of the p_{a1} at different scan rates

$v/(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$	E_p/V	i_p/mA	E_p/V	i_p/mA
	$0.004/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		$0.01/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
0.005	-0.456	0.210	-0.429	0.499
0.01	-0.421	0.294	-0.426	0.721
0.05	-0.399	0.641	-0.392	1.595
0.1	-0.390	0.902	-0.378	1.916
0.5	-0.351	1.864	-0.314	5.017
1	-0.331	2.276	-0.287	6.769
2	-0.287	3.307	-0.190	9.679
5	-0.243	4.704	-0.153	15.307

我们还测量了不同扫描速率下 Au 电极在 0.004 mol/L 和 0.01 mol/L NaBH₄ 在 10% NaOH 溶液中的线性扫描伏安特性,其峰值电流与扫描速度如表 1 所示。当扫速分别为 0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 及 5.0 V/s 时,0.004 mol/L 的 NaBH₄ 在 Au 电极上的氧化电位。分别为 -0.456、-0.421、-0.399、-0.390、-0.351、-0.331、-0.287、-0.243 V;对于 0.01 mol/L 的 NaBH₄ 在 Au 电极上的氧化电位分别为: -0.429、-0.426、-0.392、-0.378、-0.314、-0.287、-0.190、-0.153 V。随着扫描速率的增大,电位逐渐增大。

根据 Randles-Sevcik 公式^[24],

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \alpha^{1/2} A D^{1/2} C_{\text{BH}_4} v^{1/2} \quad (3)$$

反应电流 i_p 与扫描速度 $v^{1/2}$ 成正比。由图 3 可以看出,实验电流 i_p 与 $v^{1/2}$ 线性关系较好,证实了 NaBH₄ 在 Au 电极上的氧化反应为扩散控制反应^[16]。

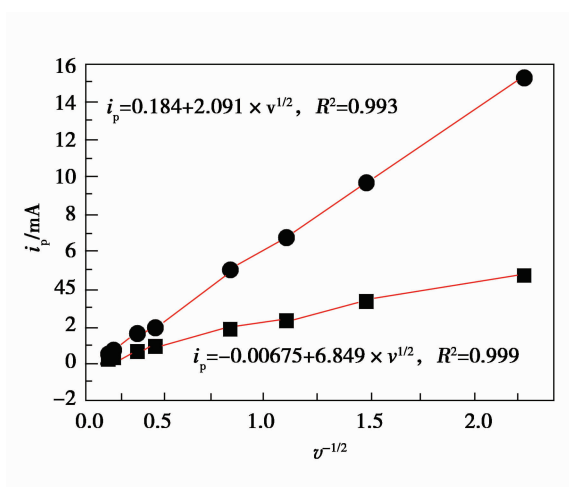


图 3 峰值电流(i_p)与扫描速度(V/s)的关系
(● 0.01 mol/L; ■ 0.004 mol/L)

Fig. 3 The relationship between peak current of p_{al} and the scan rate $v^{1/2}$ (● 0.01 mol/L; ■ 0.004 mol/L)

2.3 峰电流与 NaBH₄ 浓度

以 $\phi = 4.0$ mm 的 Au 盘电极为研究电极,研究了不同浓度 NaBH₄ 在 10% NaOH 溶液中的线性伏安特性(图 4)。在浓度为 1×10^{-5} mol/L 的溶液无法观察到明显的 BH₄⁻ 氧化峰。随着浓度

的增加,当 NaBH₄ 的浓度为 4×10^{-5} mol/L 时,已能发现明显氧化峰,可知工作电极为 $\Phi = 4.0$ mm 的 Au 电极时,碱性溶液中 BH₄⁻ 的定性检测限可达 10^{-5} mol/L。在较稀浓度时由于双层充电电流的影响会使分析误差较大^[24]。

$$\frac{i_c}{i_p} = \frac{C_{dl} v}{2.99 \times 10^5 \alpha^{1/2} A D^{1/2} C_{\text{BH}_4} v^{1/2}} \quad (4)$$

其中, i_c , 充电电流(A); i_p , 峰值电流(A); A , 电极的真实面积(cm^2); C_{dl} , 研究电极的双层充电电容; D 为扩散系数(cm^2/s); v 为扫描速率(V/s); C_{BH_4} 为电活性物质的浓度(mol/L)。对于 BH₄⁻ 的扩散系数文献已有报道,这里取其为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[16],同时假设其充电电容为 $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ^[24],扫描速度为 0.1 V/s,当 i_c/i_p 小于 0.1% 时,充电电容对分析不存在影响。由此,计算出的检测限为 $6.57 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。为保证分析的准确度选择 BH₄⁻ 定量分析的最低浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

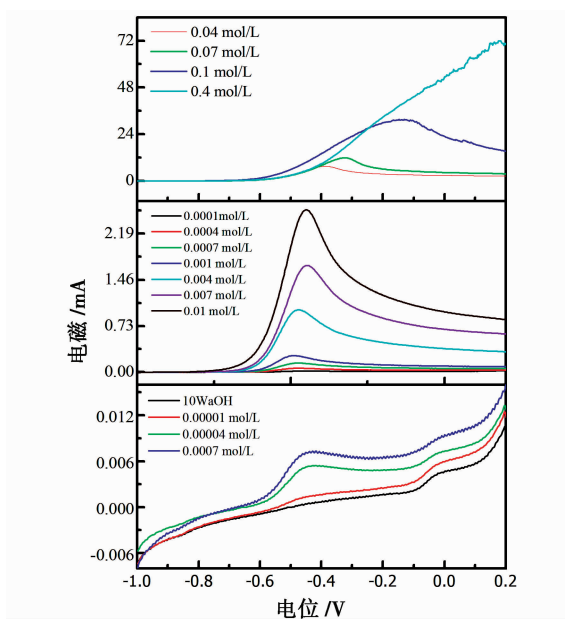


图 4 工作电极 Au 电极($\Phi = 4.0$ mm),辅助电极为石墨电极,参考电极为 Hg/HgO,不同浓度 NaBH₄ 溶液的线性伏安图

Fig. 4 The linear sweep voltammetry of different concentration of NaBH₄ on Au (working electrode, $\phi = 4$ mm), C (auxiliary electrode), Hg/HgO (reference electrode) electrode

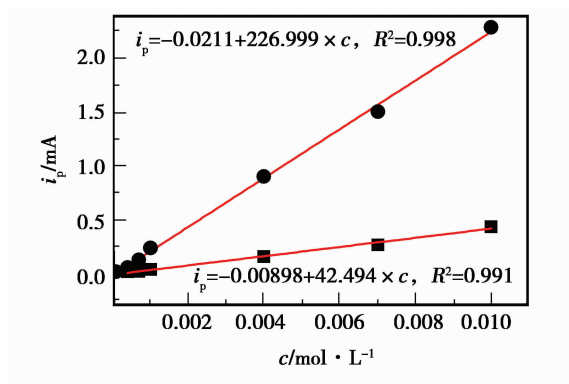


图5 不同直径 Au 电极峰电流(i_p)与 NaBH_4 浓度关系 (● $\Phi = 2.0$ mm ; ■ $\Phi = 4.0$ mm)

Fig. 5 The relationship between peak current of p_{al} and the concentration of NaBH_4 with different diameter

在较高浓度区间,如浓度为 0.04 mol/L NaBH_4 的溶液中,电极上 BH_4^- 的分解,使得在 Au 电极表面开始有 H_2 生成,减小了电极的有效工作面积,少量气泡会对反应造成一定的干

扰。当 NaBH_4 浓度达 0.1 mol/L 时,大量细小的气泡聚在电极表面产生严重的“气帘效应”,CV 曲线变得不平滑。随着 NaBH_4 浓度进一步增加,Au 催化 BH_4^- 水解生成的大量气泡把电极表面完全覆盖,导致 BH_4^- 的直接氧化反应完全无法进行。

因此,定量分析的浓度范围为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ mol/L,图 5 为工作电极直径分别为 2.0 mm 和 4.0 mm 时,峰值电流与 NaBH_4 浓度的关系,实验峰电流 i_p 与 NaBH_4 浓度呈线性关系,这可为分析 BH_4^- 浓度提供依据。电流 i_p 与 NaBH_4 浓度之间的回归方程线性关系较好,表明用峰值电流法测量 BH_4^- 浓度是可行的。

2.4 电极面积对分析结果的影响

我们还研究了不同浓度 NaBH_4 在 10% NaOH 溶液, $\Phi = 2.0$ mm 和 4.0 mm 的 Au 盘电极上的线性扫描伏安特性(表 2)。

表2 不同电极面积下峰 p_{al} 的峰值电位和电流

Table 2 The peak current and potential of the p_{al} with different working electrode area

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	E_p/V	i_p/mA	E_p/V	i_p/mA
	$\Phi/4$ mm		$\Phi/2$ mm	
0.100	-0.165	22.3	/	/
0.070 1	-0.326	10.3	-0.236	1.77
0.040 0	-0.387	6.56	-0.299	0.995
0.010 0	-0.451	2.289	-0.356	0.435
0.007 01	-0.446	1.506	-0.331	0.265
0.004 00	-0.475	0.900	-0.36	0.154
0.001 00	-0.487	0.237	-0.397	0.041 1
$7.01\text{E}-04$	-0.475	0.125	-0.397	0.022 3
$4.00\text{E}-04$	-0.482	0.064 0	-0.419	0.011 6
$1.00\text{E}-04$	-0.448	0.013 2	/	/
$7.01\text{E}-05$	-0.490	0.006 40	/	/
$4.00\text{E}-05$	-0.446	0.003 41	/	/
$1.00\text{E}-05$	/	/	/	/

如式(4),理论上来说 $\Phi = 4.0$ mm 的 Au 电极峰值电流应为 $\Phi = 2.0$ mm 的 4 倍,但由于电极真实面积与表观面积的区别,实验的电流比在 5.5 左右,这使得其检测限得到较大程度提升。 NaBH_4 在 Au 电极上发生直接氧化的同时,也伴随着催化水解反应的发生。 NaBH_4 催化水解产生的 H_2 在表面吸附,由于 $\Phi = 2.0$ mm 的 Au 盘电极的面积较小,更容易因“气帘效应”造成 Au 表面与 BH_4^- 隔绝,导致直接氧化反应无法进行,峰电流大大降低,检测上限也减小。而 $\Phi = 4.0$ mm 的 Au 盘电极与电解液的接触面积较大,聚集在电极上的气泡对 NaBH_4 直接氧化反应影响较小,使 NaBH_4 在 Au 片电极上的直接氧化反应能进行充分,更适宜用作

NaBH_4 分析的工作电极。如图 5, BH_4^- 在 Au $\phi = 2.0$ mm 电极上的氧化电流大小、分析精度及检测限等均远小于 Au $\phi = 4.0$ 电极。

2.5 OH^- 对 NaBH_4 测定的影响

从表 3 可见, NaOH 浓度在实验浓度范围 (5% ~ 20%) 内对 BH_4^- 的分析结果偏差均小于 3%, 可认为 NaOH 浓度变化不存在明显影响。当 NaOH 较小时, NaBH_4 会应水解而释放出 H_2 , 生成的 BH_3OH^- 离子将会聚在电极表面, 并且以极快的速度发生后续氧化反应; 当 $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-] < 5$ 时, 将为 $3e$ 反应, 这势必对分析结果造成较大影响。

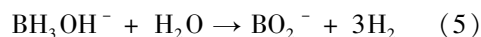


表 3 不同 NaOH 浓度下 0.000 5 和 0.005 mol/L NaBH_4 溶液的峰电位和峰电流

Table 3 The peak current and potential of the p_{ai} at different NaOH concentration

$w(\text{NaOH})/\%$	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$
	0.000 5 mol/L				0.005 mol/L			
5	-0.478	0.093 5	5.05E-04	1.00	-0.419	1.146	0.005 14	2.88
10	-0.482	0.092 6	5.01E-04	0.198	-0.417	1.111	0.004 99	-0.285
15	-0.431	0.091 6	4.97E-04	-0.670	-0.392	1.081	0.004 86	-2.87
20	-0.397	0.091 5	4.96E-04	-0.773	-0.365	1.081	0.004 85	-2.92
25	-0.368	0.085 3	4.69E-04	-6.18	-0.365	1.033	0.004 64	-7.12

增大 NaOH 浓度对抑制 BH_4^- 水解是有效的, 并且可以增大溶液的电导率, 但是同时会导致溶液的粘性增大, 阻碍离子扩散, 降低到达阳极的有用 BH_4^- 离子数量。当 NaOH 浓度大于 25 % 时分析相对误差已大于 5%, 该分析方法实用性受限。但在监测硼酸盐电化学还原过程中, NaBH_4 浓度变化时, NaOH 浓度变化不大, 不会受此影响。

2.6 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 对 BH_4^- 测定的影响

NaBH_4 电化学氧化反应后最终的产物为 $\text{NaB}(\text{OH})_4$, 通常认为溶液中 $\text{NaB}(\text{OH})_4$ 的浓度会影响 NaBH_4 浓度的测定结果。如表 4, 在 NaBH_4 的碱性溶液中加入不同量 $\text{NaB}(\text{OH})_4$

后, 其氧化电位均逐渐升高, 按回归方程计算的浓度, 溶液中一定浓度范围内 (0 ~ 1.0 mol/L) 的 $\text{NaB}(\text{OH})_4$ 对溶液中 BH_4^- 的测定结果影响不大。当 $\text{NaB}(\text{OH})_4$ 达到饱和后, 盐浓度的增加同样会导致溶液的粘性增大, 阻碍离子扩散, 还会增加 BH_4^- 与溶液中 Na^+ 的缔合程度, 降低到达阳极的 BH_4^- 离子的数量, 从而使得检测结果明显偏低 (分析误差大于 5%)。

2.7 重现性和准确度

在选定的条件下, 对浓度为 0.007 mol/L 溶液进行了 10 次 LSV 平行测定, 其相对标准偏差 (RSD) 为 0.023 3 %, 表明该方法具有较好的重现性 (表 5, 图 6)。

表 4 不同 $\text{NaB}(\text{OH})_4$ 浓度下,0.000 28 和 0.002 mol/L NaBH_4 溶液的峰电位和峰电流

Table 4 The peak current and potential of the p_{ai} at different NaOH concentration								
$\text{NaB}(\text{OH})_4$	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$
$/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.000 28 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				0.002 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
0	-0.473	0.044 2	$2.88\text{E}-04$	2.84	-0.434	0.440	0.002 03	1.58
$1\text{E}-3$	-0.465	0.044 1	$2.87\text{E}-04$	2.65	-0.443	0.442	0.002 04	1.96
0.01	-0.461	0.041 5	$2.76\text{E}-04$	-1.45	-0.444	0.440	0.002 03	1.55
0.1	-0.446	0.041 1	$2.74\text{E}-04$	-1.99	-0.446	0.432	0.002 00	-0.249
1.0	-0.429	0.039 9	$2.69\text{E}-04$	-3.87	-0.431	0.419	0.001 94	-2.99
饱和	-0.436	0.037 7	$2.59\text{E}-04$	-7.33	-0.417	0.389	0.001 81	-9.57

表 5 0.007 mol/L NaBH_4 溶液连续测定 10 次的峰电位和峰电流

Table 5 The peak current and potential of the p_{ai} with continual 10 times measurement (0.007 mol/L NaBH_4)									
No.	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$	No.	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$
1	-0.301 82	1.581	0.007 06	0.816	6	-0.304 26	1.622	0.007 24	3.384
2	-0.299 38	1.605	0.007 16	2.339	7	-0.306 7	1.540	0.006 88	-1.764
3	-0.296 94	1.608	0.007 18	2.534	8	-0.299 38	1.519	0.006 78	-3.086
4	-0.301 82	1.618	0.007 22	3.189	9	-0.296 94	1.520	0.006 79	-3.010
5	-0.299 38	1.537	0.006 87	-1.921	10	-0.301 82	1.553	0.006 94	-0.921

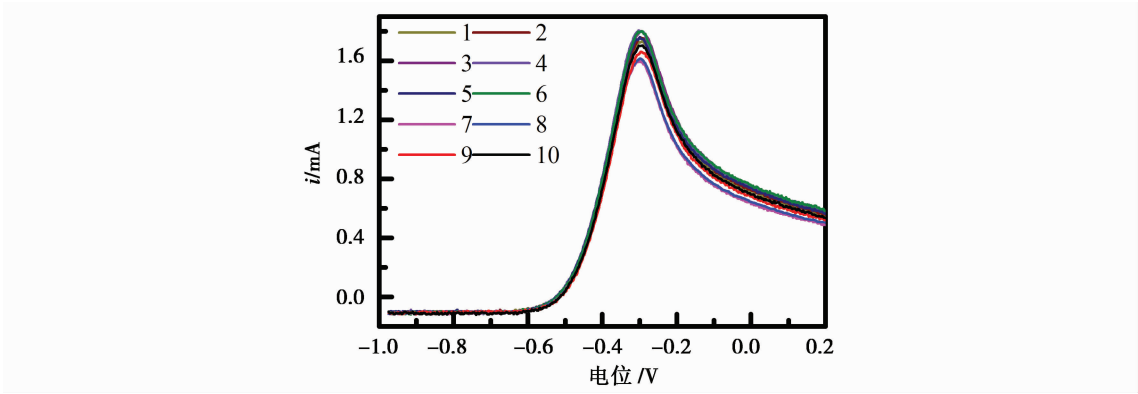


图 6 0.007 mol/L NaBH_4 溶液的 10 次 LSV 图

Fig. 6 The 10 times LSVs of 0.007 mol/L NaBH_4 concentration

同时,我们也测量了几个已知浓度的 NaBH_4 碱性溶液,以验证方法的准确性。所有测试结果的相对误差均小于 3.0%。表明该实验方法的分析准确度也是可靠的(表 6)。

表 6 准确度实验

Table 6 The accuracy test for the BH_4^- measurement				
$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	E_p/V	i_p/mA	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$RE/\%$
$2.80\text{E}-04$	-0.473	0.044 2	$2.88\text{E}-04$	2.857
$5.00\text{E}-04$	-0.482	0.092 6	$5.01\text{E}-04$	0.198
0.002 00	-0.434	0.440	0.002 03	1.579
0.005 00	-0.417	1.112	0.004 99	-0.285

3 总 结

采用三电极体系,研究了 BH_4^- 在 Cu、Ag、Ni、Pt 和 Au 电极上的电化学活性。表明 BH_4^- 在 Au 电极上电化学活性最高,Pt 对 BH_4^- 的电化学活性有一定的催化活性,而 Cu、Ag 及 Ni 在 BH_4^- 电催化氧化过程中都是非活性的。测定了 10% NaOH 溶液中,不同浓度 BH_4^- 在 Au 电极上氧化特性,其定性检测限可达 10^{-5} mol/L 。在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 范围内,其峰值电流与浓度之间的线性关系较好,可作为溶液中 BH_4^- 离子的定性和定量测量的依据。同时,溶液中一定浓度范围的 OH^- 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 浓度等对溶液中 BH_4^- 分析结果无明显影响,表明 Au 电极做工作电极的三电极体系测量低浓度 BH_4^- 离子是一种简单、快速和准确的方法,该法完全可用于电化学硼氢化过程中 BH_4^- 的监测。

参考文献:

- [1] Liu B H, Li Z P. Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development [J]. Journal of Power Sources, 2009, 187 (2): 291 – 297.
- [2] Periasamy M, Thirumalaikumar P. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2000, 609 (1 – 2): 137 – 151.
- [3] 徐东彦, 张华民, 叶威. 硼氢化钠水解制氢 [J]. 化学进展, 2007, 19 (10): 1598 – 1605.
- [4] Wu Y, Jeffrey M T K, Ortega V. Review of chemical processes for the synthesis of sodium borohydride [R]. 2004: 1 – 26.
- [5] Santos D M F, Sequeira C A C. Sodium borohydride as a fuel for the future [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15 (8): 3980 – 4001.
- [6] 孙彦平, 梁镇海. 电解法制备硼氢化物的工艺 [P]. CN1396307, 2002.
- [7] McLafferty J, Colominas S, Macdonald D D. Attempts to cathodically reduce boron oxides to borohydride in aqueous solution [J]. Electrochimica Acta, 2010, 56 (1): 108 – 114.
- [8] Sanli A E, Kayacan I, Uysal B Z, Aksu M L. Recovery of borohydride from metaborate solution using a silver catalyst for application of direct rechargeable borohydride/peroxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (9): 2604 – 2607.
- [9] Liang Z, Zhang F, Sun Y. Determination of microcontent borohydride concentrations by open circuit potential on nickel electrode [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34: S145 – S147.
- [10] Sljukic B, Santos D M F, Sequeira C A C, et al. Analytical monitoring of sodium borohydride [J]. Analytical Methods, 2013, 5 (4): 829 – 839.
- [11] Gyenge E L, Oloman C W. Electrosynthesis attempts of tetrahydridoborates [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28 (10): 1147 – 1151.
- [12] Suzanne W, Linehan A A C, Nathan T, et al. Low-cost precursors to novel hydrogen storage materials [R]. U. S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Hydrogen Program, Hydrogen Storage, 2010: 1 – 104.
- [13] 周永全, 房艳, 房春晖. 硼氢化钠的电化学制备研究进展 [J]. 盐湖研究, 2012, 20 (4): 57 – 62, 72.
- [14] Hou J, Ellis M W, Moore R B. Electrochemical detection of sodium borohydride in alkaline media by gold electrode [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2012, 15 (4): B39 – B43.
- [15] Santos D M F, Sequeira C A C. Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (22): 6775 – 6781.
- [16] Celikkan H, Sahin M, Aksu M L, Veziroglu T N. 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.
- [17] Gyenge E. Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49 (6): 965 – 978.
- [18] Chatenet M, Molina-Concha M B, Diard J P. First insights into the borohydride oxidation reaction mechanism on gold by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54 (6): 1687 – 1693.
- [19] Krishnan P, Yang T H, Advani S G, et al. Rotating ring – disc electrode (rrde) investigation of borohydride electro-oxidation [J]. Journal of Power Sources, 2008, 182 (1): 106 – 111.
- [20] Sadik O A, Xu H W, Sargent A. Multi-electron transfer mechanism of dimethylamine borane in electroless gold deposition [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 583 (2): 167 – 175.
- [21] Chatenet M, Micoud F, Roche I, et al. Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte-Part I. BH_4^- electro-oxidation on Au and Ag catalysts [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (25): 5459 – 5467.

- [22] Juodkazis K, Juodkazyte J, Sebekas B, *et al.* Cyclic voltammetric studies on the reduction of a gold oxide surface layer [J]. *Electrochemistry Communications*, 1999, 1 (8): 315 – 318.
- [23] Liu B H, Yang J Q, Li Z P. Concentration Ratio of OH^- / BH_4^- : A controlling factor for the fuel efficiency of borohydride electro-oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (23): 9436 – 9443.
- [24] Anson F, 黄尉曾, 高小霞, 等. 电化学和电分析化学 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1981: 1 – 12.

Oxidation Process and Concentration Determination of BH_4^- in Alkaline Solution

ZHOU Yong-quan^{1,2}, FANG Chun-hui¹, FANG Yan¹, TANG Yu-ling^{1,2}, YANG Zi-xiang^{1,2}
(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. University of Chinese Academy of Science, Beijing, 100049, China)

Abstract: The electrochemical oxidation of NaBH_4 on Au, Pt, Ni, Ag, Cu and Ni electrodes were taken into consideration. The most effective metal for BH_4^- oxidation was found to be Au. Pt electrodes also showed certain activity while, Ni, Ag and Cu were not effective. Electrochemical oxidation reaction of borohydride is a complicated irreversible oxidation process, the electrochemical oxidation behavior of NaBH_4 on Au electrode was analyzed by cyclic voltammetry. The results showed that, the BH_4^- can be indicated as low as 10^{-5} mol/L, and a linear dependence between the oxidation peak formed by NaBH_4 direct oxidation and the concentration of NaBH_4 was presented in the concentration range from 1×10^{-4} to 1×10^{-2} mol/L, which can be used as a quantity electroanalysis method for BH_4^- . The effect of electrode area, concentration of OH^- and B(OH)_4^- were taken into consideration, a larger area Au electrode shows more excellent performance in both the accuracy and the detection limit, both the concentration of OH^- and B(OH)_4^- with little effect on the BH_4^- quantitative analysis at a certain concentration range. This established electroanalysis method could be used to determine the NaBH_4 concentration (especially in the process of electrochemical hydroboration) quickly and with excellent reproducibility and good accuracy.

Key words: Sodium borohydride; Au electrode; Voltammetry; Electroanalysis

新年致 谢

谨此羊年到来之际,《盐湖研究》特向各位尊敬的顾问、编委、审稿专家及热情支持期刊出版工作的同志(排名不分先后):

倪嘉缙 郑绵平 张 懿 马海州 段东平 梁青生 李小松 李志宝 李 浩 刘成林
鹿化煜 宁桂玲 庞全世 谢贤宁 杨桂朋 于建国 曾德文 余俊清 温现明 李海民
房春晖 孙庆国 聂 锋 马云麒 房 艳 宋彭生 山发寿 韩凤清 赖忠平 吴志坚
肖应凯 贾永忠 李法强 高章洪 于升松 许建新 李 武 史正涛 靳鹤龄 王旭龙
曾广文 董亚萍 周 园 沙占江 戈 桦 李海军 景 燕 孙 柏 姚 燕 杨 波
曾方明 凌智永 隆 浩 余红发 李亚红

表示由衷感谢,恭贺各位在新的一年里身体健康、工作顺利、扎西德勒!

《盐湖研究》编辑部