

Ti/IrO₂+MnO₂ 电极在酸性溶液中的析氧反应动力学研究

周 键^{1,2}, 贾 昱^{1,2}, 宋小三^{1,2}

(1. 兰州交通大学, 甘肃 兰州 730070)

(2. 甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘 要: 采用涂覆热分解法制备 Ti/IrO₂+MnO₂ 复合电极, 利用慢速线性电位扫描伏安法测试 Ti/IrO₂+MnO₂ 电极的准稳态极化曲线并深入地研究析氧反应动力学, 得到了相关动力学参数、反应历程及速度控制步骤。通过分析经欧姆电压降修正的 Tafel 曲线, 较好地解释了 Tafel 直线区域的双斜率现象, 基于此提出析氧反应动力学方程并进行数学推导, 较好地符合实验结果。实验所得氢离子反应级数约为零, 低电位区与高电位区的表观活化能分别为 30.31 和 13.64 kJ/mol, 进一步证明该数学模型的正确性。

关键词: Ti/IrO₂+MnO₂ 电极; 析氧反应动力学; Tafel 曲线

中图分类号: O646.542

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)04-1287-09

析氧反应是实际电化学体系中非常重要的反应。在电解水、电沉积过程中, 阳极的氧气析出反应是主反应; 而阳极氧化法制备金属或非金属高价化合物, 氧析出反应是不可避免的副反应。析氧电催化性能取决于阳极材料本身性质, 主要与电子(能量)因素、几何因素密切相关。电子因素是指各种反应粒子与析氧催化剂的相互作用^[1-2]。如从能量角度讲, 活性氧化物 Ru、Ir 等容易从低价氧化物状态转移到高价氧化物状态^[2]。虽然结构均不稳定, 但能量上是可行的, 这个过渡易于发生。非活性氧化物 Ti、Pb 等则很难从低价氧化物态转移到高价氧化物态。几何因素包括催化剂的表面状态 and 比表面结构, 这些与材料制备方法和工艺条件息息相关^[3-5]。

析氧电极的理想催化材料受到人们广泛地关注和深入地研究。目前已知在酸性环境中较好的析氧反应电催化剂主要有 Pt、Ru、Ir 及 Ru、Ir 氧化物或其合金^[6-9], 而非贵金属易于腐蚀。RuO₂ 与 IrO₂ 均具有金红石结构的金属导体, 其电导率约为 10⁴ S cm⁻¹, 具有优越的电化学活性且在腐蚀性溶液中具有稳定的稳定性。虽然 IrO₂ 的析氧过电位略高于 RuO₂ 电极, 但是在酸性介质中前者的耐腐蚀性和稳定性能却明显优于后者的^[10-11]。钛基铱系电极广泛用于析氧环境, 其表面涂层主要形

式是金属氧化物复合催化剂。通常 IrO₂ 作为电催化剂和导电层; 惰性氧化物 Ta₂O₅、PbO₂、SiO₂、TiO₂ 或 SnO₂ 作为稳定剂和分散剂^[12-17]。

相比于析氢或析氯反应, 金属氧化物电极的析氧反应过程更复杂, 有 4 个电子参与反应, 存在多个中间步骤并相应生成热力学上不稳定的中间价态粒子。另外, 发生析氧反应需要很高的电位, 导致众多副反应发生, 其中包括氧化物中的氧原子有可能参与析氧过程和高价态物质生成。因此, 析氧反应过程存在着较大不可逆性, 给析氧电催化过程的研究带来了极大困难。

各国学者大多通过测试及分析循环伏安曲线、双电层电容、稳态极化曲线等来评价金属氧化物电极的析氧电催化活性^[18-20]。如对用于研究析氧反应的稳态极化曲线中的 Tafel 区域进行了初步地探讨及解释, 但很少有人对 Tafel 区域上双 Tafel 斜率进行数学推导方面的研究。

前期对 Ti/IrO₂+MnO₂ 电极的制备条件及电沉积应用方面做了较为深入地研究^[21-22]。本工作采用慢速线性电位扫描伏安法测试并分析 Ti/IrO₂+MnO₂ 电极的准稳态极化曲线, 深入地研究 Ti/IrO₂+MnO₂ 电极析氧反应动力学, 并求出相关析氧动力学参数。结合前人的研究基础, 提出析氧电催化反应历程及动力学模

收稿日期: 2022-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(51804150); 甘肃省科技计划(20JR2RA002); 甘肃省黄河水环境重点实验室开放基金(21YRWEK002); 兰州交通大学“天佑青年托举人才计划”基金

作者简介: 周 键, 男, 1984 年生, 博士, 副教授, 兰州交通大学甘肃省黄河水环境重点实验室, 甘肃 兰州 730070, E-mail: zhoujian@mail.lzjtu.cn

型, 并进行理论计算验证。这对于提高阳极电流效率, 降低阳极产物中副产物浓度及催化活性材料的选择有重大的理论及实际意义。

1 实验

采用热分解法制备 Ti/IrO₂+MnO₂ 电极。前驱体为氯铱酸 (H₂IrO₆·6H₂O) 和硝酸锰 (MnNO₃) 混合的醇 (正丁醇+异丙醇) 溶液, 分别配制 Ir⁴⁺/Mn²⁺ 摩尔比为 1:9、3:7、5:5、7:3、9:1 的活性层涂液。将前驱体均匀地涂刷于经机械打磨、碱洗脱脂、酸洗刻蚀处理的钛基体表面, 然后置于干燥箱中 100 °C 烘干 10 min, 使有机溶剂彻底地挥发; 随后放入箱式电阻炉中在 450 °C 下煅烧 10 min, 空气冷却至室温, 重复上述过程 10 次; 最后在 450 °C 下热氧化 1 h, 退火至室温; 即得到不同成分的 Ti/IrO₂(x)+MnO₂(1-x) 电极, 0.1 ≤ x ≤ 0.9, 步长为 0.2。

采用瑞士万通 PGSTAT128N 电化学工作站内嵌的线性电位扫描伏安程序测试电极的塔菲尔曲线。测试条件: 采用三电极体系, 自制电极作为工作电极, 大面积铂片作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 电解液为 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄ 溶液, 测试温度 25 °C; 电位扫描范围为 1.2~1.55 V (vs SCE), 电位扫描速率为 0.5 mV s⁻¹。每个自制阳极的塔菲尔曲线在测试电位区记录 2 次。首次测试, 新鲜阳极的塔菲尔曲线呈现出严重的偏离滞后现象, 如图 1 所示。电位正向扫描 (由低电位向高电位) 所获得曲线 1 无明显的 Tafel 直线区, 然而电位负向扫描 (由高电位向低电位) 所获得曲线 2 的电流密度较低, 同时含有 Tafel 直线区。2 条极化曲线的差异性很大。第 2 次测试, 图 2 显示塔菲尔曲线的滞后现象不明显, 电位正向扫描的曲线与电位负向扫描的曲线并没有显著的差异性, 测试误差在允许范围之内, 可忽略不计。考虑到阳极表面电荷崩溃, 通常采用第 2 次测试获得电位正向扫描的塔菲尔曲线且选择该曲线中的直线区域作为析氧反应动力学研究。

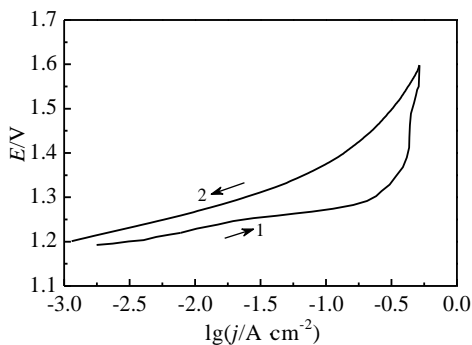


图 1 第 1 次记录的塔菲尔曲线

Fig.1 Tafel curve recorded by the first time

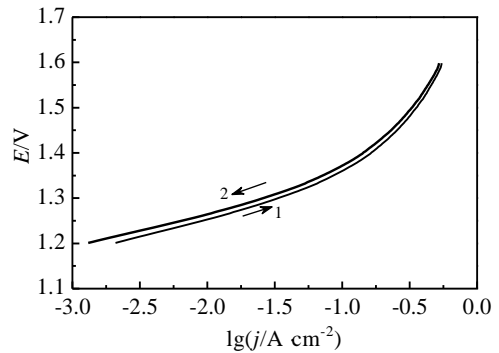


图 2 第 2 次记录的塔菲尔曲线

Fig.2 Tafel curve recorded by the second time

2 结果与讨论

2.1 欧姆电压降修正 Tafel 曲线

文献[23-25]表明欧姆电压降 (jR_{Ω} 降) 对塔菲尔曲线影响很大, 主要体现在 Tafel 曲线在测试过程中出现滞后现象, 即发生严重的线性偏离现象, 尤其是在高电流密度或高过电位的条件下该现象更为明显。形成此线性偏差效应可能是由于电解液、电极自身及电极表层与基体界面电阻所造成的, 其影响效果可用式 (3) 表示:

$$E_{\text{oxy}} = E_{\text{app}} - jR_{\Omega} \quad (1)$$

塔菲尔方程的一般数学表达式为:

$$E_{\text{oxy}} = a + b \lg j \quad (2)$$

将式 (1) 代入式 (2), 可得:

$$E_{\text{app}} - jR_{\Omega} = a + b \lg j \quad (3)$$

式中, E_{oxy} 为真实析氧电位, V; E_{app} 为施加电位 (电化学工作站给定电位), V; j 为法拉第电流, A/cm²; R_{Ω} 为总电阻, Ω ; a 表示电流密度为单位数值时的析氧电位值, Tafel 图形上指的是直线截距, 它的大小与电极材料性质、电极表面状态、溶液组成及温度等因素有关。依据 a 值大小, 可比较不同电极体系中进行电荷转移步骤的难易程度。 b 表示塔菲尔斜率。

为了消除欧姆电压降的影响, 需对 Tafel 曲线进行 jR_{Ω} 降补偿修正。测量未经补偿欧姆电阻 R_{Ω} 方法^[26] 有中断电流法、正反馈补偿法、电化学阻抗谱法 (EIS)。其中, 最准确的 EIS 需要解释数据, 且该数据在很大程度上依赖于所采用的等效电路模型, 并需要相当繁琐地分析与计算。为了修正 Tafel 曲线, 提出 2 种方法。一种是根据 Shub^[27] 和 Reznik^[28] 所提出相对简单的尝试法: 通过对高电位区的 Tafel 曲线进行校正而得到合理的 R_{Ω} 值, 即将式 (3) 中的 R_{Ω} 值以 0.01 Ω 逐渐递增直至高过电位下 Tafel 曲线 ($E_{\text{oxy}} \sim \lg j$) 满足

线性关系为止, 线性相关系数 $r^2 > 0.99$, 此时 R_{Ω} 为最佳值。

另一种是求导法^[29], 即假设 Tafel 曲线是线性的, 可将式 (3) 进行改写成:

$$E_{app} = a + \frac{b}{2.3} \ln j + R_{\Omega} j \quad (4)$$

然后对电流密度 j 求导, 可得:

$$\frac{\partial E_{app}}{\partial j} = \frac{b}{2.3j} + R_{\Omega} \quad (5)$$

于是, 通过绘制 $\partial E_{app} / \partial j (\Delta E / \Delta j) - 1/j$ 曲线可求出 R_{Ω} ($j \rightarrow \infty$)。

分别采用尝试法与求导法对不同成分电极的 Tafel 曲线进行欧姆压降补偿, 计算所得 R_{Ω} 如图 3 所示。

由图 3 可知, 2 种方法计算获得的不同成分电极的未补偿欧姆电阻 R_{Ω} 相差无几, 总体电阻均小于 0.6Ω , 因此, 采用求导法与尝试法是可行的。在相同测试电解液中, 实验所得 R_{Ω} 值与其他钛基铱系氧化物电极的 R_{Ω} 值相接近^[30]。未补偿欧姆电阻的总变化趋势是随着铱含量的增加而逐渐降低。当铱含量小于 30%, 未补偿欧姆电阻相对较大, 变化幅度较小, 归因于 MnO_2 含量较高且导电性一般; 即使如此, 涂层自身电阻也不是未补偿欧姆电阻的主要来源, 这是因为氧化物涂层厚度很薄 ($3\sim 4 \mu m$)。当铱含量大于 30% 时, 欧姆电阻突然降低, 这是由于掺杂的二氧化锰含量降低, 热分解制备的二氧化锰导电性远没有二氧化铱的好。当铱含量大于 70%, IrO_2 占据主体地位, 由于 IrO_2 具有金属的导电性质, 因此电极本身电阻较小, 对 R_{Ω} 的贡献可忽略不计。所以说, R_{Ω} 的来源主要是鲁金毛细管与研究电极之间的电解液电阻。

经欧姆电压降补偿修正的不同成分 Ti/IrO_2+MnO_2 电极的塔菲尔曲线如图 4~8 所示。

在一定析氧电位范围内, 对修正后的 Tafel 曲线

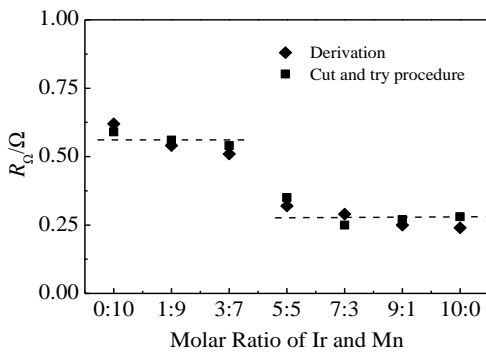


图 3 2 种方法求得的未补偿欧姆电阻

Fig.3 Uncompensated Ohmic resistance calculated by derivation and cut-try procedure

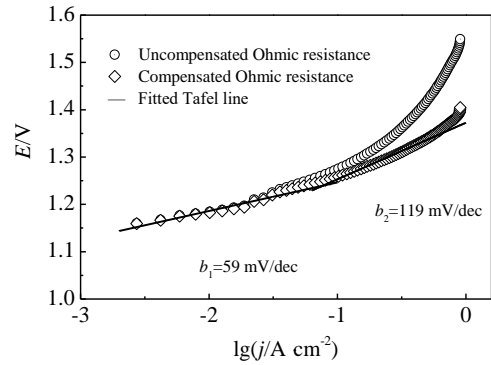


图 4 Ti/IrO₂(0.1)+MnO₂(0.9) 的 Tafel 曲线 ($v=0.5 \text{ mV/s}$)
Fig.4 Tafel polarization curve of $Ti/IrO_2 (0.1)+MnO_2 (0.9)$ ($v=0.5 \text{ mV/s}$)

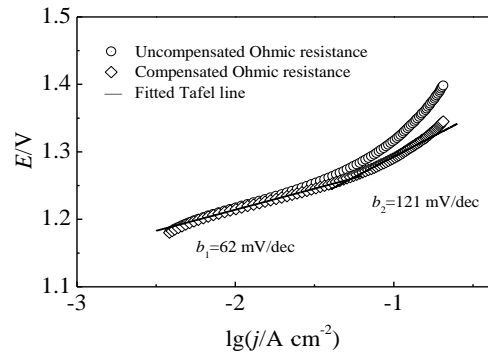


图 5 Ti/IrO₂(0.3)+MnO₂(0.7) Tafel 曲线 ($v=0.5 \text{ mV/s}$)
Fig.5 Tafel polarization curve of $Ti/IrO_2 (0.3)+MnO_2 (0.7)$ ($v=0.5 \text{ mV/s}$)

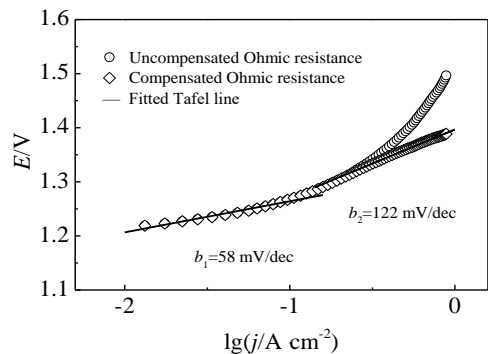


图 6 Ti/IrO₂(0.5)+MnO₂(0.5) Tafel 曲线 ($v=0.5 \text{ mV/s}$)
Fig.6 Tafel polarization curve of $Ti/IrO_2 (0.5)+MnO_2 (0.5)$ ($v=0.5 \text{ mV/s}$)

进行线性拟合 ($E=a+blgj$), 拟合结果见表 1。 $Ti/IrO_2(x)+MnO_2(1-x)$ 的稳态极化曲线均呈现 2 条 Tafel 直线, 即含有 2 个 Tafel 斜率。这与析氧金属氧化物电极的极化曲线所观察现象相一致^[31-32]。在低电位区域或低电流密度区域 (小于 1 mA/cm^2), Tafel 曲线基本

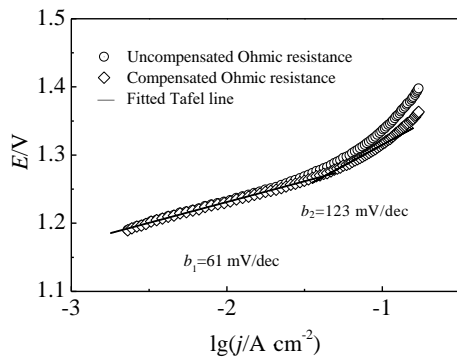


图 7 Ti/IrO₂(0.7)+MnO₂(0.3) Tafel 曲线 (v=0.5 mV/s)

Fig.7 Tafel polarization curve of Ti/IrO₂ (0.7)+MnO₂ (0.3) (v=0.5 mV/s)

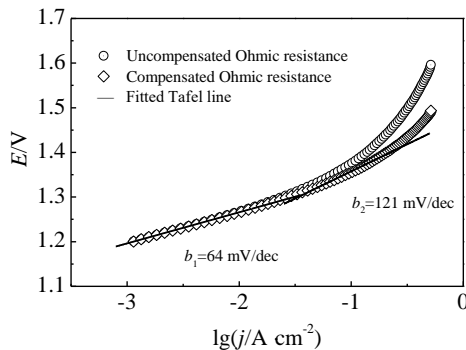


图 8 Ti/IrO₂(0.9)+MnO₂(0.1)Tafel 曲线 (v=0.5 mV/s)

Fig.8 Tafel polarization curve of Ti/IrO₂ (0.9)+MnO₂ (0.1) (v=0.5 mV/s)

表 1 Ti/IrO₂(x)+MnO₂(1-x)电极的析氧反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of oxygen evolution of Ti/IrO ₂ (x)+MnO ₂ (1-x) electrodes				
Molar ratio of Ir and Mn	$b/\text{mV dec}^{-1}$		$j^0/\text{A cm}^{-2}$	
	b_1	b_2	j_1^0	j_2^0
1:9	59	119	1.55×10^{-14}	4.25×10^{-9}
3:7	62	121	2.90×10^{-14}	2.63×10^{-8}
5:5	58	122	4.19×10^{-13}	5.68×10^{-7}
7:3	61	123	4.32×10^{-12}	5.02×10^{-7}
9:1	64	121	8.74×10^{-13}	1.92×10^{-7}

未发生线性偏离现象, Tafel 斜率为 60 mV/dec 左右; 在高电位区域或高电流密度区域 (大于 1 mA/cm²), 欧姆压降的影响非常显著, 经过修正后的 Tafel 斜率为 120 mV/dec 左右, 是低电位区域的 2 倍; 这 2 个数值均是 IrO₂ 基电极析氧反应的 Tafel 斜率的典型值。Tafel 斜率改变意味着析氧反应过程的速度控制步骤发生变化。

图 9 显示 2 种 Tafel 斜率 b 变化趋势相同, 几乎都不随着阳极成分的改变而发生明显变化。这与 Zhou^[33] 的研究结果相近。然而 Tafel 曲线过高的电位区域会出现数据点杂乱无章, 这是因为此时的析氧反应不是由电荷转移步骤决定的, 而是液相传质步骤控制。交换电流密度可根据巴特勒-伏尔摩(Butler-Volmer) 方程可求得。考虑阳极极化使电极电位偏离平衡电位向正向移动, 所以阳极极化电位应高于阳极平衡电位。因此, 析氧过电位 $\eta = E_{\text{ox}} - E_{\text{eq}}$, 通常 E_{eq} 约等于开路电位 E_{ocp} 。计算公式见式 (6), 动力学数据如表 1 所示。

$$j^0 = -\frac{a - E_{\text{ocp}}}{b} \quad (6)$$

式中, j^0 为析氧反应的交换电流密度, A/cm²。

2.2 析氧反应机理讨论

有学者^[34-36]利用 Tafel 曲线对酸性环境下的析氧反应机理做了较多研究, 较为通用的析氧反应历程如表 2 所示。

S 代表电极表面的反应活性点位, 具有催化功能。S-OH、S-O 为析氧反应过程的 2 种中间产物。由表 2 可得, 该反应历程包括 4 个步骤, 反应步骤 (I) 属于电化学反应, 是第一电子转移步骤, 发生水氧化反应; 若反应步骤 (I) 是速度控制步骤 (RDS), 对应的 Tafel 斜率为 120 mV/dec。反应步骤 (II) 也属于电化学反应, 是第二电子转移步骤, 中间产物 S-OH 发生氧化作用; 若反应步骤 (II) 是速度控制步骤, 对应

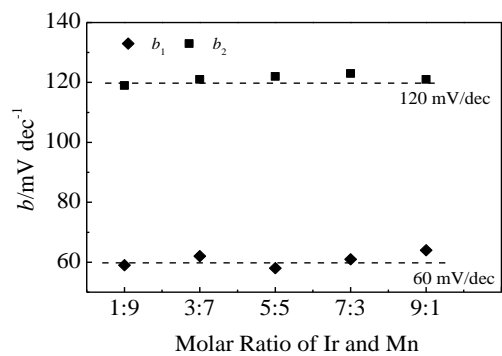


图 9 Ti/IrO₂ (x)+MnO₂ (1-x)阳极的 Tafel 斜率

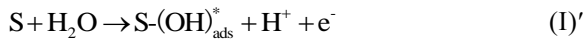
Fig.9 Tafel slopes of Ti/IrO₂ (x)+MnO₂ (1-x) anodes

表 2 析氧反应历程及 Tafel 斜率

Table 2 Oxygen evolution reaction mechanism and Tafel slopes		
Step	Chemical equation	$b/\text{mV dec}^{-1}$
(I)	$\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S-OH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	120
(II)	$\text{S-OH} \rightarrow \text{S-O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	40
(II)'	$\text{S-OH} + \text{S-OH} \rightarrow \text{S-O} + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	30
(III)	$\text{S-O} + \text{S-O} \rightarrow 2\text{S} + \text{O}_2 \uparrow$	15

的 Tafel 斜率为 40 mV/dec。反应步骤 (II)' 属于化学步骤,是氧化重组反应;若反应步骤 (II)' 是速度控制步骤,对应的 Tafel 斜率为 30 mV/dec。最后一步是氧气释放,若反应步骤 (III) 是速度控制步骤,对应的 Tafel 斜率为 15 mV/dec。反应机理中的步骤(II)与 (II)' 为平行反应,可二者择一,也可同时发生。至于哪个步骤优先发生,取决于中间产物的吸附结合强度,这主要与电极活性组分密切相关^[31]。利用此反应机理可解释不同金属氧化物作为析氧催化剂的 Tafel 曲线。

根据以上提出的机理可解释高电位区析氧过程的 Tafel 斜率(见图 9);然而,无法解释低电位区的 60 mV/dec。因此,上述的析氧反应机理需要进一步补充与完善。基于电荷传递理论,并考虑到中间产物会发生电化学吸附/脱附作用。酸性环境的析氧反应是失去 4 电子反应,由于同时失去 4 电子的单步反应较难进行,所以析氧反应是分步放电反应,包含多个基元反应。假设反应步骤 (I) 由如下步骤 (I)'、(I)'' 取代:



吸附中间产物 $S-(OH)_{ads}^*$ 、 $S-(OH)_{ads}$ 拥有相同的化学结构,但具有不同的能量状态^[29],步骤 (I)'' 为电脱附反应。考虑到 IrO₂ 析氧特性、表面电催化活性位点及对 -OH 吸附能力,通常优先进行步骤 (II),即将氧从 -OH 传递到氧化物晶格并与金属阳离子的相互作用,形成活性高氧化态的氧化物。因此,本研究提出的析氧反应过程包括步骤 (I)'、(I)''、(II)、(III),可用具有电催化活性的金属氧化物 MO_x 代替 S;前 2 个步骤为较慢的基元反应,有可能作为 RDS,后 2 个步骤反应速度较快。

为了进一步验证此析氧机理模型的准确性,需研究电流密度与电位的关系式。假设 H⁺ 浓度和氧气分压均为恒定值,为单位数值。根据电化学反应动力学的基本公式,计算各步骤的反应速度。反应速度与反应活化能之间的关系式为:

$$v = kc \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (7)$$

电极电位与反应活化能的关系式为:

$$\Delta G = \Delta G^0 - anFE \quad (8)$$

将式 (8) 代入式 (7) 可得:

$$v = kc \exp\left(-\frac{\Delta G^0 - anFE}{RT}\right) = kc \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{anFE}{RT}\right) \quad (9)$$

$$\lambda_1 = \frac{1}{\frac{\bar{K}_2 + \bar{K}_4}{\bar{K}_2 \bar{K}_4} + \frac{1}{\bar{K}_3 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) + \frac{1 + \bar{K}_4}{\bar{K}_1 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right) + \frac{1}{\bar{K}_3} \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) + \frac{1}{\bar{K}_3 \bar{K}_4 \bar{K}_1} \exp\left(\frac{-(1 + \alpha_1) FE}{RT}\right)} \quad (17)$$

令 $K = k \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$, 将式 (9) 简化为:

$$v = Kc \exp\left(\frac{anFE}{RT}\right) \quad (10)$$

该式被称为电动力学方程。化学反应动力学方程为:

$$v = Kc \quad (11)$$

式中, k 为指前因子, K 为反应速度常数, c 为反应粒子浓度, n 为反应电子数, ΔG 、 ΔG^0 分别为反应活化能、标准活化能, α 为传递系数或对称系数, R 为摩尔气体常数, F 为法拉第常数, T 为温度。

根据式 (10) 列出步骤 (I)' 的净反应速度为:

$$V_1 \approx \bar{v}_1 = \bar{K}_1(1 - \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) \exp\left(\frac{\alpha_1 FE}{RT}\right) \quad (12)$$

由于步骤 (I)'' 为纯粹的化学反应,根据式 (11) 列出的净反应速度为:

$$V_2 \approx \bar{v}_2 = \bar{K}_2 \lambda_1 \quad (13)$$

根据式 (10) 列出步骤 (II) 的净反应速度为:

$$V_3 = \bar{v}_3 - \bar{v}_3 = \bar{K}_3 \lambda_2 \exp\left(\frac{\alpha_2 FE}{RT}\right) - \bar{K}_3 \lambda_3 \exp\left[-\frac{(1 - \alpha_2) FE}{RT}\right] \quad (14)$$

由于步骤 (III) 也为纯粹的化学反应,根据式 (11) 列出的净反应速度为:

$$V_4 = \bar{v}_4 - \bar{v}_4 = \bar{K}_4 \lambda_3 - \bar{K}_4(1 - \lambda_1 - \lambda_2 - \lambda_3) \quad (15)$$

式中, \bar{v}_i 、 \bar{v}_i , $i=1, 2, 3, 4$, 分别表示步骤 (I)'~(III) 的正反应速度和逆反应速度; \bar{K}_i 、 \bar{K}_i , $i=1, 2, 3, 4$, 分别表示步骤 (I)'~(III) 的正反应速度常数和逆反应速度常数; V_i , $i=1, 2, 3, 4$, 表示各步骤的净反应速度; λ_1 、 λ_2 、 λ_3 分别表示中间产物 $S-(OH)_{ads}^*$ 、 $S-(OH)_{ads}$ 、 $S-(OH)_{ads}$ 的表面覆盖度; α_1 、 α_2 分别为步骤 (I)'、步骤 (I)'' 的传递系数。

析氧反应达到稳态时,各个串联的单元步骤的速度相等,并等于速度控制步骤。即:

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_4 \quad (16)$$

联立式 (12)~(16) 进行求解,所列方程组如下:

$$(\bar{K}_1 + \bar{K}_2 \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right)) \lambda_1 + \bar{K}_1 \lambda_2 + \bar{K}_1 \lambda_3 - \bar{K}_1 = 0$$

$$\bar{K}_2 \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) \lambda_1 - \bar{K}_3 \lambda_2 + \bar{K}_3 \lambda_3 \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) = 0$$

$$(\bar{K}_4 - \bar{K}_2) \lambda_1 + \bar{K}_4 \lambda_2 + (\bar{K}_4 + \bar{K}_4) \lambda_3 - \bar{K}_4 = 0$$

令 $K_4 = \frac{\bar{K}_4}{\bar{K}_4}$ 、 $K_3 = \frac{\bar{K}_3}{\bar{K}_3}$, 计算结果如下:

$$\lambda_2 = \frac{\frac{1}{K_4} + \frac{1}{K_4 K_1} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right)}{\frac{\bar{K}_2 + \bar{K}_4}{\bar{K}_2 \bar{K}_4} + \frac{1}{K_3 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) + \frac{1+K_4}{\bar{K}_1 K_4} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3} \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3 K_4 \bar{K}_1} \exp\left(\frac{-(1+\alpha_1)FE}{RT}\right)} \quad (18)$$

$$\lambda_3 = \frac{\frac{1}{K_3 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3} \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3 K_4 \bar{K}_1} \exp\left(\frac{(1+\alpha_1)FE}{RT}\right)}{\frac{\bar{K}_2 + \bar{K}_4}{\bar{K}_2 \bar{K}_4} + \frac{1}{K_3 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) + \frac{1+K_4}{\bar{K}_1 K_4} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3} \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3 K_4 \bar{K}_1} \exp\left(\frac{-(1+\alpha_1)FE}{RT}\right)} \quad (19)$$

反应体系达到稳态时，外电流全部消耗用于析氧反应，双电层充电已完成。此时电流密度可以代表析氧反应速度。析氧用法拉第电流密度可表

$$j = \frac{4F}{\frac{\bar{K}_2 + \bar{K}_4}{\bar{K}_2 \bar{K}_4} + \frac{1}{K_3 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) + \frac{1+K_4}{\bar{K}_1 K_4} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3} \exp\left(\frac{-\alpha_2 FE}{RT}\right) + \frac{1}{K_3 K_4 \bar{K}_1} \exp\left(\frac{-(1+\alpha_1)FE}{RT}\right)} \quad (21)$$

式 (21) 为析氧电流密度与析氧电位的关式。

在 Tafel 直线区域内，析氧反应在较高的阳极电位 ($E > 1.2V$) 才会发生， $\exp\left(\frac{-(1+\alpha_2)FE}{RT}\right) \rightarrow 0$ 。依据该析氧机理提出的前 2 步基元反应为慢反应步骤，后 2 步为快反应步骤，可得 $\bar{K}_3, \bar{K}_4 \gg \bar{K}_1, \bar{K}_2$ ；并假设 $\alpha_1 \approx \alpha_2 < 1$ ；可将式 (21) 简化为：

$$j = \frac{4F}{\frac{1}{\bar{K}_2} + \frac{1}{K_3 \bar{K}_4} \exp\left(\frac{-FE}{RT}\right) + \frac{1+K_4}{\bar{K}_1 K_4} \exp\left(\frac{-\alpha_1 FE}{RT}\right)} \quad (22)$$

在低电位区域，省略式 (22) 分母的第 1 项与第 3 项，可得：

$$j = 4FK_3 \bar{K}_4 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) \quad (23)$$

对式 (23) 两端取对数，

$$E = \frac{2.303RT}{F} \lg j - \frac{2.303RT}{F} \lg(4FK_3 \bar{K}_4) \quad (24)$$

$$b_1 = \frac{\partial E}{\partial \lg j} = \frac{2.303RT}{F} \quad (25)$$

若 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ， $b_1=60\text{ mV/dec}$ ，这与实验测的 Tafel 斜率值 b_1 相一致，表明在低电位范围内，析氧反应过程完全由步骤 (I)'' 控制，步骤 (I)'' 成为速度控制步骤。

在高电位区域，省略式 (22) 分母的第 1 项与第 2 项，可得：

$$j = \frac{4F \bar{K}_1 K_4 \exp\left(\frac{\alpha_1 FE}{RT}\right)}{1 + K_4} \quad (26)$$

对其两端取对数，

$$E = \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg j - \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \lg \frac{4F \bar{K}_1 K_4}{1 + K_4} \quad (27)$$

示为：

$$j = nFV = 2F(V_1 + V_3) = 4F \bar{K}_2 \lambda_1 \quad (20)$$

将 λ_1 代入式 (10)，可得：

$$b_2 = \frac{\partial E}{\partial \lg j} = \frac{2.303RT}{\alpha_1 F} \quad (28)$$

若 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ， $\alpha_1=0.5$ ， $b_2=120\text{ mV/dec}$ ，这与实验测的 Tafel 斜率值 b_2 相一致，表明在高电位范围内，析氧反应过程完全由步骤 (I)' 控制，步骤 (I)' 成为速度控制步骤。

2.3 氢离子反应级数

采用恒电位极化法测定氢离子反应级数，为了维持 1 mol/L 恒定的离子强度，配制不同 pH 的电解液 ($x\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + (1-x)\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ， $0.1 \leq x \leq 1$)，测试电位需处于 Tafel 直线部分，测试不同电位下的氢离子反应级数，具体是在析氧电位 1.25 和 1.35 V 电解 5 min，然后电位提高到 1.5 V 再电解 5 min，最后调节电位降至 1.25 或 1.35 V 电解 15 min 后，记录析氧电流值。

计算氢离子反应级数的公式^[37]为：

$$\theta_{\text{H}^+} = -\frac{\partial \lg j}{\partial \text{pH}} = -\frac{1}{b} \frac{\partial E}{\partial \text{pH}} \quad (29)$$

式中， θ_{H^+} 为氢离子反应级数。在一定的析氧电位下，绘制 $\lg j$ -pH 曲线图，采用最小二乘法进行线性拟合，可求出相应的氢离子反应级数，以 Ti/IrO₂ (0.5)+MnO₂ (0.5) 为例，结果见图 10、表 3。

由图 10 和表 3 可知，析氧反应的氢离子反应级数很小，在允许实验误差范围内，可近似为零，即 $\theta_{\text{H}^+} \approx 0$ 。这与根据式 (21) 计算的氢离子的电化学反应级数理论值相一致。虽然氢离子不直接参与反应，但析氧反应过程与氢离子浓度有一定的关系。电流密度不依赖于电解液的 pH 的变化，氢离子反应级数不随电极成分变化。

2.4 析氧反应的表现活化能

活化能是化学动力学中重要参数之一。活化能越高，进行析氧反应所克服的能垒越高，所需要的推动

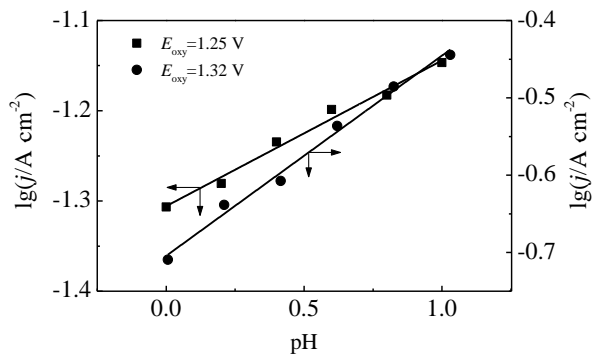


图 10 不同析氧电位下 pH 对电极 (Ti/IrO₂ (0.5)+MnO₂ (0.5)) 电流密度的影响

Fig.10 Current density as function of pH at the different oxygen evolution potential

表 3 不同析氧电位下的氢离子反应级数

Table 3 Reaction order of H⁺ at the different oxygen evolution potential

Potential/V	Linear fitting equation	r ²	θ _{H⁺}
1.25	lgj=0.161 ×pH-1.308	0.983	0.16
1.35	lgj=0.265 ×pH-0.703	0.989	0.27

力也越大, 反应越不易发生; 反之, 亦然。当电极电位为平衡电位时, 处于界面电场中电极反应处于平衡状态, 即氧化反应速度等于还原反应速度, 无净反应发生和宏观物质产生。通过改变电极电位使其存在过电位, 才会有净反应进行。

采用恒电位极化法测定析氧表观活化能。测试电位处于 Tafel 直线部分, 分别为 1.25、1.35 V; 测试电解液为 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液, 并保证参比电极和研究电极温度相同, 电解 10 min 后记录电流大小。根据阿伦尼乌斯公式 (Arrhenius equation) 与电化学动力学公式^[38]j=nFV, V=Kc 可得公式:

$$j = nFCA \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{oxy}}}{RT}\right) \quad (30)$$

将式 (30) 两边取常用对数, 可得:

$$\lg j = -\frac{\Delta G_{\text{oxy}}}{R} \frac{\lg e}{T} + \lg(nFCA) \quad (31)$$

$$\Delta G_{\text{oxy}} = -2.303R \frac{\partial \lg j}{\partial (1/T)} \quad (32)$$

式中, ΔG_{oxy} 为析氧反应的表观活化能 (kJ/mol), A 为频率因子。在恒定的析氧电位下, 绘制 lgj-1/T 曲线图, 采用最小二乘法进行线性拟合, 可求出相应的表观活化能^[39], 结果见图 11、表 4。

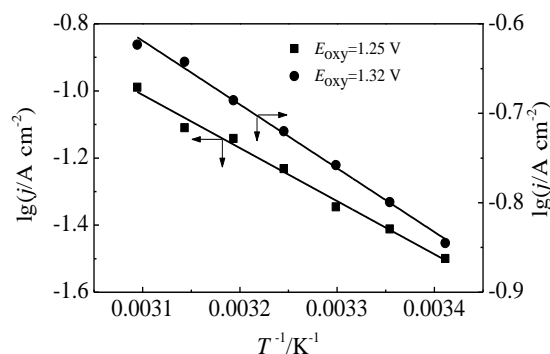


图 11 不同析氧电位下的温度对阳极 (Ti/IrO₂ (0.5)+MnO₂ (0.5)) 电流密度的影响

Fig.11 Current density as function of temperature at the different oxygen evolution potential

表 4 不同析氧电位下的表观活化能

Table 4 Apparent activation energy at different oxygen evolution potential

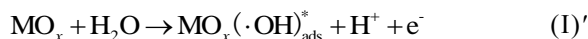
Potential/V	Linear fitting equation	r ²	ΔG _{oxy} /kJ mol ⁻¹
1.25	lgj = -1582.863 ×(1/T)+3.895	0.988	30.31
1.35	lgj = -712.558 ×(1/T)+1.590	0.991	13.64

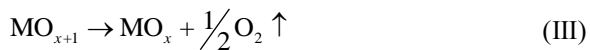
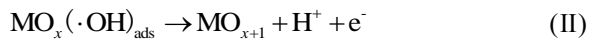
图 11 显示不同电位下的 lgj 和 1/T 均表现为线性关系。在低电位范围的 Tafel 直线区和高电位范围的 Tafel 直线区的析氧反应表观活化能分别为 30.31 和 13.64 kJ/mol, 平均活化能为 21.98 kJ/mol, 此值要比一般的化学催化反应活化能低, 表明铱锰氧化物活性层是一种优良的析氧电催化剂。还说明此电位范围的析氧反应过程受电化学极化控制, 即由于电化学反应迟缓而控制电极过程所引起的电极极化; 具体地说是电极表面活性物质 (IrO₂) 失去电子较慢, 以致外电源的正极接收不到足够的电子, 因而在电极积累了过量的正电荷, 使阳极电位从平衡电位向正向移动; 同时也表明低电位区域和高电位区域的析氧机理有所不同, 这也进一步验证了本研究提出析氧反应机理数学模型的正确性。

3 结论

1) Ti/IrO₂+MnO₂ 电极的 Tafel 斜率不随组分改变而变化。

2) Ti/IrO₂+MnO₂ 电极在酸性体系中析氧反应历程为: 用 MO_x 代替 S, 表示具有电催化活性的金属氧化物,





3) 在低电位区, 式 (I)'为速度控制步骤, 在高电位区, 式 (I)'为速度控制步骤。在 Tafel 直线区, 氢离子不直接参与反应, 析氧反应平均表观活化能为 21.98 kJ/mol。

参考文献 References

- [1] Trasatti S. *Electrochimica Acta*[J], 2000, 45(15-16): 2377
- [2] Hoseinie S M, Ashrafizadeh F. *Ionics*[J], 2013, 19(1): 113
- [3] Yan Zhenwei, Meng Huimin. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(5): 772
- [4] Xin Yonglei, Xu Likun, Wang Juntao. *Electrochemistry*[J], 2010, 16(2): 206
- [5] Hu Jiming(胡吉明), Zhang Jianqing(张鉴清), Wang Jianming(王建明) et al. *Journal of Functional Materials(功能材料)*[J], 2002, 33(4): 363
- [6] Rojas M I, Esplandiu M J, Avallé L B et al. *Electrochimica Acta*[J], 1998, 43(12-13): 1785
- [7] Villullas H M, Mattos-Costa F I, Bulhoes L O S. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2003, 545: 89
- [8] Kotz R, Stucki S. *Electrochimica Acta*[J], 1986, 31(10): 1311
- [9] Kuwabara T, Tomita E, Sakita S et al. *Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(10): 3774
- [10] Song S D, Zhang H M, Ma X P et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2008, 33(19): 4955
- [11] Andolfatto F, Durand R, Ichas A M et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 1994, 19(5): 421
- [12] Xin Yonglei, Xu Likun, Wang Juntao et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(11): 1903
- [13] Kristof J, Mink J, De Battisti A et al. *Electrochimica Acta*[J], 2015, 39(11-12): 1531
- [14] Xu Hao, Li Jingjing, Yan Wei et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(5): 885
- [15] Alves V A, Silva L A D, Boodts J F C. *Electrochimica Acta*[J], 1998, 44(8-9): 1525
- [16] Pauli C D, Trasatti S. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2002, 538(2): 145
- [17] Zhang J J, Hua J M, Zhang J Q et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(9): 5218
- [18] Zhao Xiaoyun(赵小云), Zhou Jian(周键), Wang Sanfan(王三反) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(5): 1722
- [19] Hu Jiming(胡吉明), Meng Huimin(孟惠民), Zhang Jianqing(张鉴清) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2001, 37(6): 628
- [20] Santana M H P, Faria L A D. *Electrochimica Acta*[J], 2006, 51(17): 3578
- [21] Zhou Jian, Wang Sanfan, Song Xiaosan. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1706
- [22] Zhou Jian(周键), Guan Wenxue(关文学), Wang Sanfan(王三反) et al. *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*[J], 2019, 8: 782
- [23] Marshall A T, Vaisson-Béthune L. *Electrochemistry Communications*[J], 2015, 61: 23
- [24] González-Huerta R G, Ramos-Sánchez G, Balbuena P B. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 268: 69
- [25] Xie Y, Deng Y F, Yang C X et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 696: 257
- [26] Dvander V, Strmcnik D S, Wang C et al. *Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2010, 647(1): 29
- [27] Shub D M, Reznik M F, Shalaginov V V. *Soviet Electrochemistry*[J], 1985, 21(7): 878
- [28] Reznik M F, Shub D M, Kasatkin E V et al. *Russian Journal of Electrochemistry*[J], 2000, 36(8): 889
- [29] De Faria L A, Boodts J F C, Trasatti S. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 1996, 26(11): 1195
- [30] Cestaroli D T, Andrade A. *Electrochimica Acta*[J], 2003, 48(28): 4137
- [31] Da Silva L M, Boodts J F C, De Faria L A. *Electrochimica Acta*[J], 2001, 46(9): 1369
- [32] Fathollahi F, Javanbakht M, Ganjali M R et al. *Analytical Bioanalytical Electrochemistry*[J], 2013, 5(6): 689
- [33] Zhou X L, Ye Z G, Hua X Z et al. *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 14(7): 1213
- [34] Trasatti S. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides (Part B)*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1981: 521
- [35] Hu J M, Zhang J Q, Cao C N. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2004, 29(8): 791
- [36] Ferrer J E, Victori L. *Electrochimica Acta*[J], 1994, 39(5): 667
- [37] Chen Zhenfang(陈振方), Jiang Hanying(蒋汉瀛), Shu Yude(舒余德) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1992, 28(2): 50
- [38] Li Di(李荻). *Principle of Electrochemistry(电化学原理)*[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press, 2008: 202
- [39] Ferro S, Rosestolato D, Martínez-Huitle C A et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 146(10): 257

Kinetics of Oxygen Evolution Reaction on Ti/IrO₂+MnO₂ Electrode Form Acid Solution

Zhou Jian^{1,2}, Jia Yu^{1,2}, Song Xiaosan^{1,2}

(1. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China)

(2. Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Ti/IrO₂+MnO₂ composite electrodes were prepared by thermal decomposition. The kinetics of oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂+MnO₂ electrodes were studied deeply with quasi-stationary polarization curve recorded by slow linear potential sweep voltammetry. The related kinetics parameters, reaction process and rate determining steps were obtained. Tafel linear regions with double slopes are explained well by analyzing the Ohmic voltage drop corrected Tafel curves. Kinetics equations based on the proposed oxygen evolution reaction mechanism are deduced mathematically, which are in good agreement with the experimental results. The reaction order of hydrogen ion is close to 0, the one of apparent activation energy of 30.31 kJ/mol in the low potential region and the other of 13.64 kJ/mol in the high potential region, which further proves the correctness of above mathematical model.

Key words: Ti/IrO₂+MnO₂ electrode; kinetics of oxygen evolution reaction; Tafel curve

Corresponding author: Zhou Jian, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Yellow River Water Environment in Gansu Province, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, P. R. China, E-mail: luck849200@126.com