

金属电极在含油模拟海水中电化学行为的研究

曹晓燕, 李春玲, 王 佳, 张慧玲, 谭丽菊

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要:采用电化学阻抗和恒电位阶跃技术研究了金属铂和镍电极在含油氯化钠溶液中的电化学行为特征, 测量了不同含油量体系中电化学信号的变化, 并建立了相应的等效电路。实验结果表明, 同样条件下多孔电极比平面电极的电化学信号响应显著, 泡沫镍电极与铂黑电极相比对含油量的响应则更为明显。

关键词:交流阻抗; 恒电位阶跃; 油; 海水

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2008)04-0005-04

目前中国水中油类常用的分析方法主要有国家环保局主编的《水与废水监测分析方法》中推荐的重量法、紫外分光光度法、荧光光度法以及 1996 年颁布的国家标准方法红外光度法等。检测污水中油类含量的传感器多采用的是光散射原理或以荧光法辅助, 所需设备精密, 不适宜大范围使用^[1]。电阻法^[2]是通过测量溶液电阻的变化来定量测定矿物油的方法, 快速灵敏, 但电极易受污染, 给测量带来不便。作者选用多孔金属作为响应电极, 通过研究其因吸附油品后引起表面性质的改变来考察水溶液中的含油情况。测试体系选用 3.5% NaCl 水溶液模拟海水体系, 材料选择电化学性能稳定的铂黑电极和相对较为活泼的泡沫镍电极, 与之相对照, 还分别测试了相应平面电极的响应情况。

1 材料与方法

1.1 电极预处理

1.1.1 铂电极

平面电极采用光亮铂, 纯度为 99.95%, 面积为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 电极的非工作表面采用环氧树脂密封。用 800# 金相砂纸将工作面打磨光亮后放入除油液^[3]中, 经阳极极化和阴极极化除去表面的油污后在稀硫酸溶液中浸泡 10 min 左右; 铂黑电极 (PtB) $0.4\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$, 每次使用前均需在铂片电极上重新电镀: 将打磨光亮后的铂片在煮沸的浓氢氧化钠乙醇溶液中浸泡 15 min 以彻底除油, 然后放入氢铂氯酸镀液^[4]中, 以另一铂丝为阳极, 控制电流为 3~4 mA 进行电镀。镀完后取出用水冲净, 再放入 1 mol/L 的硫酸溶液中阴极极化 20 min 以除去表面附着的氯。

1.1.2 镍电极

镍电极包括平板状和泡沫状, 多孔镍采用商品泡沫镍, 面积为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$; 平面镍采用纯度为

99.9% 的光滑镍片, 面积 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$, 依次用 200#, 600#, 800# 金相砂纸打磨至光亮, 电极非工作面以环氧树脂密封。以上两种电极使用前均依次用丙酮和蒸馏水进行超声清洗。

1.2 实验方法

实验体系介质选用 3.5% NaCl 溶液模拟海水, 分别配制泵油质量分数为 0, 5%, 10% 的测试体系, 配制中及使用前均充分搅拌至分散状态。

电化学测试在 IM 6e 电化学工作站上进行。采用三电极系统, 辅助电极为大面积泡沫镍电极, 参比电极选用饱和甘汞电极, 工作电极与参比电极间以鲁金毛细管联接。由于工作电极的吸油量随电极浸入时间的不同将会有所变化, 因此每次测试前均先将工作电极置于介质中在搅拌状态下浸泡 30 min 后再静置稳定 30 min。电化学阻抗谱的测试频率范围为 10 mHz~100 kHz, 扰动幅值为 10 mV, 数据拟合采用 EQUIVCRT 阻抗分析软件。表面电容测试采用恒电位阶跃法, 阶跃电位 10 mV。

2 结果与讨论

多孔电极在吸附了一定量的油品后, 电化学活性表面发生改变, 该变化可以借助电容进行表征^[5]。理想极化区小幅度电位阶跃是测试电极表面电容较为可靠的方法。此时电极所通过的电流可以认为仅是电极双电层充电电流, 因此双电层电容 $C = \frac{\int idt}{\Delta\Phi}$ 。

收稿日期: 2006-06-21; 修回日期: 2006-10-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40676047)

作者简介: 曹晓燕 (1970), 女, 山东泰安人, 副教授, 博士, 主要从事电化学应用及海洋化学研究, 电话: 0532-66781636, E-mail: caoxy@ouc.edu.cn

交流阻抗法是一种采用小幅度正弦交流信号扰动电解池,之后测量所响应电化学信号的方法,将所得信号利用等效电路进行模拟,可获得有关电极过程的信息^[4]。当油吸附在电极表面时,电极表面及电极反应特征将发生变化,所以可以用交流阻抗来研究电极表面的吸油情况^[5]。

2.1 电极在油液中的浸泡时间对吸附的影响

铂黑和泡沫镍电极同属多孔电极,但是铂黑的孔属于微孔,而泡沫镍具有比较大的网络孔隙,油分子较容易进入,并能较快地在网络体系中扩散,直至充满连通的内部孔,所以容易达到平衡。为考察吸附平衡所需要的时间,选用微孔的铂黑电极来做电位阶跃实验,分别把电极浸入油液中 0, 15, 60, 120 min 后,放入 3.5% 的 NaCl 溶液中测试。

图 1 为铂黑电极在泵油中浸泡不同时间后在 3.5% 的 NaCl 溶液中的测试结果。显然铂黑电极在油液中浸泡的时间越长,放入 NaCl 溶液中测得的电容值越小,即其对应的电极上未被油覆盖的面积越小,说明浸泡的时间越长电极对油的吸附越多。尤其是在大约 1 h 时,连线的斜率绝对值较大,吸附量随时间的变化最明显,2 h 之后的变化则越来越小。

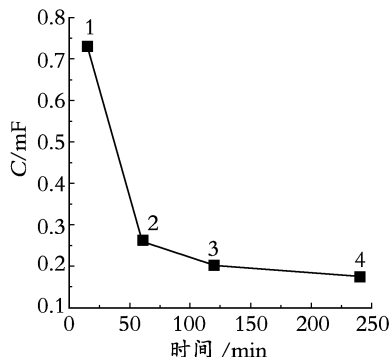


图 1 油液中浸泡不同时间后的铂黑电极在 NaCl 溶液中的电容

Fig. 1 The capacitance of PtB electrode with different immersing times in oil

2.2 铂电极在油水体系中的测试结果及其分析

当泵油的质量分数分别为 0, 5%, 10% 时,用电位阶跃法测得铂片电极的电容为 0.567, 0.458, 0.371 mF, 铂黑电极的电容为 1.148, 0.761, 0.564 mF, 显然,两电极在有油存在时的电容值都明显低于空白溶液中的电容值,其中铂黑电极随油水体系中油含量的变化,电容变化更为明显。当介质中泵油的含量较高时,两类电极的电容值变化均较泵油

含量较低时的变化缓慢,可能与电极上油的吸附接近饱和有关。

比较铂黑电极在纯油和油水体系中的电位阶跃电容值可以看出,铂黑电极在纯油液中浸泡足够长时间其电位阶跃电容可以减小到 0.175 4 mF,比起在油水体系中的 0.564 mF 要小,说明此时的电极被油覆盖的面积大一些,在纯油液中吸附的油要多一些,而在油水体系中却因存在油和水的竞争吸附,使得电极对油的吸附能力减小。

对铂片和铂黑电极的交流阻抗谱研究发现,两者图形相似,如图 2 所示。Nyquist 图上都只有一个容抗弧。电极的等效电路可看作是 $R_s(Q_1 R_1)$, 其中 R_s 为溶液电阻, Q_1 为与双电层电容有关的常相位元件, R_1 为金属基体/溶液间电荷转移电阻。拟合数据列于表 1 中。从表中的数据可以看出,随着介质中油含量的增加,两电极的双电层电容均呈现减小的趋势,作者认为是由于泵油在电极表面发生吸附代替了原双电层中介电常数较高、体积较小的水分子,从而导致了电极双电层电容的减小,其中由于铂黑电极具有多孔结构,其双电层电容的初始值较大,因此变化也较为明显,这与电位阶跃的结果相吻合。

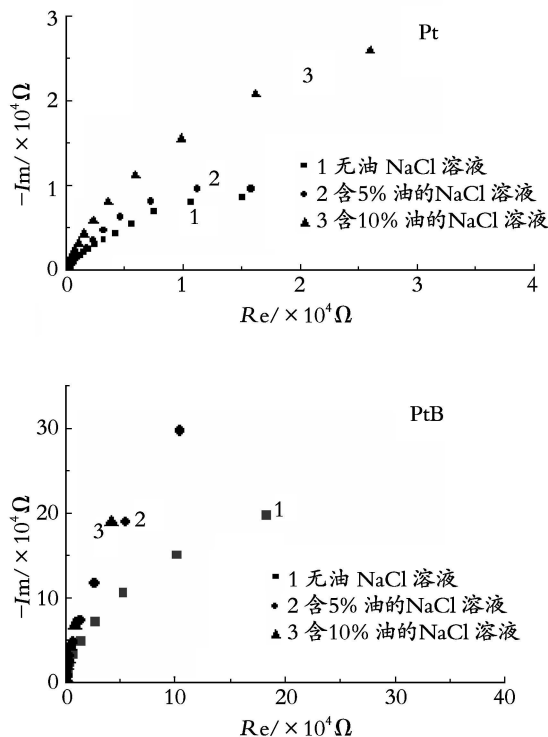


图 2 铂电极在不同含量油水体系中的阻抗谱

Fig. 2 The impedance spectra of Pt electrodes in NaCl solution containing different amounts of oil

表 1 铂电极在不同含量的油水体系中的 EIS 拟合数据

Tab.1 The fitting results for EIS of Pt electrodes in NaCl solutions containing different amounts of oil

电极种类	项目	泵油质量分数(%)		
		0	5	10
铂电极	$R_s(\Omega)$	14.83	21.14	24.44
	$Q_1(\text{mF})$	0.280 7	0.229 7	0.209 6
	n	0.614 1	0.658 4	0.829 2
	$R_1(\text{k}\Omega)$	66.57	28.44	67.52
铂黑电极	$R_s(\Omega)$	17.58	28.80	73.93
	$Q_1(\mu\text{F})$	57.21	45.84	39.55
	n	0.804 3	0.941 6	0.890 7
	$R_1(\text{k}\Omega)$	1 232	1 937	2 113

2.3 镍电极在油水体系中的试验结果及其分析

将上述实验电极更换为镍电极。当泵油的质量分数分别为 0, 5%, 10% 时, 电位阶跃测得镍片的电容为 0.528, 0.213, 0.182 mF, 泡沫镍的电容为 0.900, 0.411, 0.405 mF, 显然与上述铂电极相似, 两电极在有油存在时的电容值明显低于空白溶液中的电容值, 其中作为多孔电极的泡沫镍电容变化更为明显。随着泵油浓度逐渐增大, 两电极的电容值减小缓慢, 同样可能与接近饱和有关。

图 3 为镍电极在不同含量油水体系中的阻抗谱, 相应拟合结果列于表 2。镍片电极的等效电路依

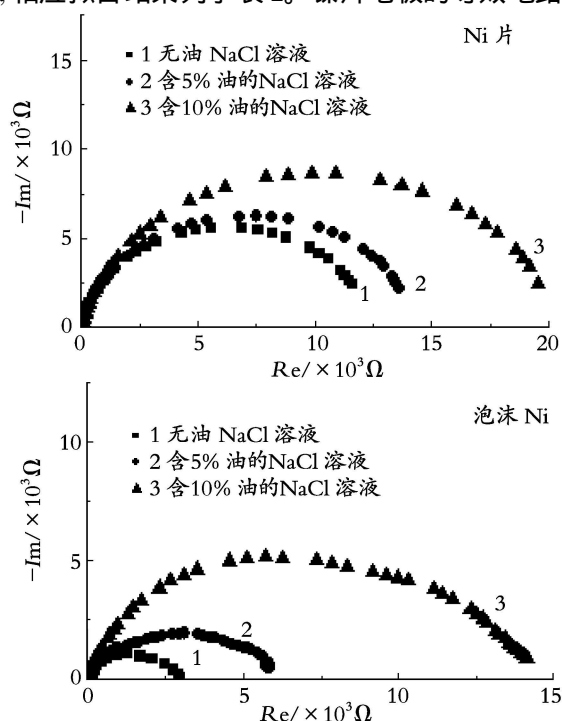


图 3 镍电极在不同含量的油水体系中的阻抗谱

Fig. 3 The impedance spectra of Ni electrodes in NaCl solutions containing different amounts of oil

然可认为是 $R_s(Q_1R_1)$, 其中 R_s 为溶液电阻, R_1 、 Q_1 分别为金属基体/溶液电荷转移电阻和与双电层电容有关的常相位元件。从表 2 可以看出, (1) 镍片电极的电容变化与 Pt 电极类似, 体系中油的存在使得该值有变小的趋势; (2) 各体系反应电阻都很大, 表明腐蚀反应程度不大, 而且随着油浓度的增大, 油在镍片上的缓蚀作用使得电极的腐蚀反应更加不易进行, 反应电阻逐渐增大。

表 2 镍电极在不同含量的油水体系中的 EIS 拟合数据

Tab.2 The fitting results for EIS of Ni electrodes in NaCl solutions containing different amounts of oil

电极种类	项目	泵油质量分数(%)		
		0	5	10
镍片电极	$R_s(\Omega)$	1.723	1.64	1.671
	$Q_1(\mu\text{F})$	47.64	43.01	37.07
	n	0.906 6	0.886 7	0.886 4
	$R_1(\text{k}\Omega)$	12.62	14.79	20.53
泡沫镍电极	$R_s(\Omega)$	1.613	5.402	9.541
	$Q_1(\mu\text{F})$	135.1	10.82	6.658
	n	0.898 3	0.778 1	0.832 8
	$R_1(\text{k}\Omega)$	2.449	5.832	13.92

泡沫镍电极的阻抗谱图同镍片电极的比较相似, 也是一个变形的大圆弧。虽然是多孔电极, 但是孔径较大, 又由于在溶液中浸泡时间长, 可看作溶液充分吸附于孔中, 等效电路也可简单看作 $R_s(Q_1R_1)$ 。从拟合数据可以看出, 由于多孔, 吸油效果比较显著, 双电层电容 Q_1 发生明显降低, 这与电位阶跃的结果是一致的。另外, 溶液中油的含量越大, 电极表面吸附的油就越多, Ni 溶液间的电荷转移电阻 R_1 也因缓蚀作用而呈上升趋势。

2.4 铂电极和镍电极在油水体系中的表面覆盖率比较

电极表面被油覆盖的情况还可利用表面覆盖率来进行表征。由于真实的表面覆盖率很难直接测定, 故以相对覆盖率 $\mu = \frac{C_{d,0} - C_d}{C_{d,0}}$ 来研究表面覆盖情况,

式中 $C_{d,0}$ 表示电极在不含油的 NaCl 水溶液中的双电层电容, C_d 为电极在相应含油 NaCl 水溶液中的双电层电容。以含油量 10% 的油水体系为例, 对所测得的铂电极和镍电极电容值进行了相对覆盖率的计算分析, 结果发现: 对于铂片、铂黑、镍片和泡沫镍电极而言, 该值分别为 0.253 3, 0.308 7, 0.221 9 和 0.950 7, 多孔电极的覆盖率比片状电极均要大一些,

说明多孔电极吸油量大,被油覆盖的面积大;片状电极表面光滑,油不易吸附在表面。与铂黑电极相比,泡沫镍电极的覆盖率更大,对油的吸附程度更强。

3 结论

(1) 铂黑电极在油液中静置的时间越长,吸油量越多,电容就越小。尤其在 1 h 内电容变化明显,2 h 后电极基本上达到吸附稳定。

(2) 由于油在镍片和泡沫镍电极上有缓蚀作用,所以在油水体系中,油浓度增大使得电极上吸附的油增多而导致反应电阻逐渐增大。

(3) 在油水体系中,镍电极和铂电极有油存在时的电容值明显低于空白溶液中的电容值,其中多孔电极的电容变化比平面电极明显,而泡沫镍电极的

测试结果比铂黑更明显,所以用泡沫镍做电极比用铂黑电极的电化学信号响应显著。

参考文献:

- [1] 张均东. 检测水中含油浓度的传感器研究[J]. 国内科技, 1998, 11: 39-42.
- [2] 郑健, 周建光. 水体和土壤中矿物油的常用测量方法与仪器[J]. 分析仪器, 2002, 3: 1-9.
- [3] 《电镀手册》编写组. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1977. 172.
- [4] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987. 456-457.
- [5] Trasatti S, Petrii O A. Real surface area measurements in electrochemistry[J]. *J Electroanal Chem*, 1992, 327: 353-376.

Electrochemical behavior of metal electrodes in NaCl solution containing oil

CAO Xiao-yan, LI Chun-ling, WANG Jia, ZHANG Hui-ling, Tan Li-ju

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Received: Jun. , 21, 2006

Key words: Electrochemical impedance; potential step method; oil; sea water

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique and potential step method were employed to study the electrochemical behaviour of Pt and Ni electrodes in 3.5% NaCl solution containing oil. Based on the impedance spectrum characteristics, the equivalent circuit models for these electrodes were established. The research results showed that the porous electrodes respond better, and the foam nickel electrodes display the more significant resonance than the Pt black one for the different contents of oil in NaCl solution.

(本文编辑: 张培新)