

文章编号: 1006-3471(2010)02-0198-04

水合肼在 BmimPF_6 银电极上的电化学反应研究

孙 洁, 李 艳, 冯依玲, 王 荣*, 吴霞琴

(上海师范大学生命与环境科学学院, 上海 200234)

摘要: 应用电化学循环伏安法, 以银作工作电极研究了水合肼在离子液体 BmimPF_6 中的氧化过程. 结果显示, 银离子对水合肼的氧化过程具有催化作用, 其氧化峰电位 0.16 V (vs. SCE) 电催化反应速率决定步骤为 1 电子的氧化还原过程. 在 0 ~ 3.4 mmol/L 肼浓度范围内, 催化反应峰电流与肼浓度间具有良好的线性关系.

关键词: 离子液体; 水合肼; 电催化; BmimPF_6

中图分类号: O646 .5

文献标识码: A

水合肼作为一种重要的精细化工原料, 被广泛应用于医药、化工、军事、航天等领域, 并被用在推进剂、水处理剂、农药、医药、燃料电池、光稳定剂以及化工生产助剂等诸多方面. 研究肼的电化学行为对提高肼-空气电池或肼燃料电池的性能以及开发新型电化学肼传感器均具有重要的理论意义和实用价值.

水溶液中肼的电化学行为已经被广泛研究, 依据对水合肼不同的催化性能, 选择不同的电极如铂^[1], 镍^[2-3], 金^[3-4], 银^[5], 铜^[6-7], 钴^[6-7]以及各种化学修饰电极^[8-10], 水合肼可以在不同的电位下发生氧化反应. 通常认为水溶液中水合肼的氧化反应是一个 4 电子的过程, 并得到最终产物氮气, 即: $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$. 在有机溶液中^[11-12], 水合肼能被氧化生成 N_2H_2 : $3\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HN}=\text{NH} + 2\text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{e}^-$. 反应的表现电子数为 2/3 ~ 2, 取决于溶液接受质子的能力.

离子液体作为电化学研究体系中的新型电解质溶液^[13], 具有电化学窗口宽, 无蒸汽压, 稳定性好等优点, 近年来在合成化学、物质分离以及电化学领域被广泛的应用. 多种小分子气体, 如氧气^[14], 氮气^[15]和二氧化硫^[16]等在离子液体中的电化学反应亦有所报道. 本文进一步研究讨论了离子液体 BmimPF_6 中水合肼在银电极上的电化学反应行为.

1 实验部分

水合肼(85%) 及其它药品均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司). 离子液体 BmimPF_6 按文献^[17]所述方法合成, 并通过质谱和红外验证其纯度.

电化学测试使用电化学工作站 910(上海辰华仪器公司), 三电极体系, 工作电极为银电极(上海辰华仪器公司), 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极作参比电极. 参比电极用充满 BmimPF_6 的盐桥与测量体系隔开, 以减小参比电极中水和 Cl^- 离子对测定的影响.

BmimPF_6 使用前在真空干燥箱中真空干燥 24 h 以上, 再用高纯 N_2 鼓泡 15 min. 维持在 N_2 气氛下, 以排除溶解氧对测定的干扰. 测定温度为室温 (25 ± 2 °C).

2 结果与讨论

2.1 银电极在离子液体 BmimPF_6 中的电化学反应行为

NuLi 等报道离子液体 BmimBF_4 在 Ag 电极上具有近 3V 的电位窗口 ($-1.5 \sim 1.5$ V, vs. Pt)^[18]. 图 1A 为 Ag 电极在 BmimPF_6 中的电化学循环伏安曲线. 由图中可以看出, 在 BmimPF_6 中银电极分别在 0.16 V 和 0.07 V 处有一对可逆的氧化还原峰, 该氧化还原峰对应于离子液体中 $\text{Ag}^+(\text{IL})/\text{Ag}(\text{s})$

收稿日期: 2009-12-20, 修订日期: 2010-01-26 * 通讯作者, Tel: (86-21) 64321648, E-mail: wangrong@shnu.edu.cn

国家自然科学基金(20503016), 上海市科委启明星基金(07QA14044), 上海市科学技术委员会自然科学基金(04ZR14014), 湖南大学生物传感与计量学国家重点实验室开放基金资助

的氧化与还原^[19]. 该氧化还原峰电位基本与扫描速率无关, 说明反应具有良好的可逆性. 同时, 氧化还原峰电流与扫速的平方根呈良好线性关系(相关系数均为 1.0) , 说明反应受 Ag⁺ 离子在 BmimPF₆ 中的扩散所控制.

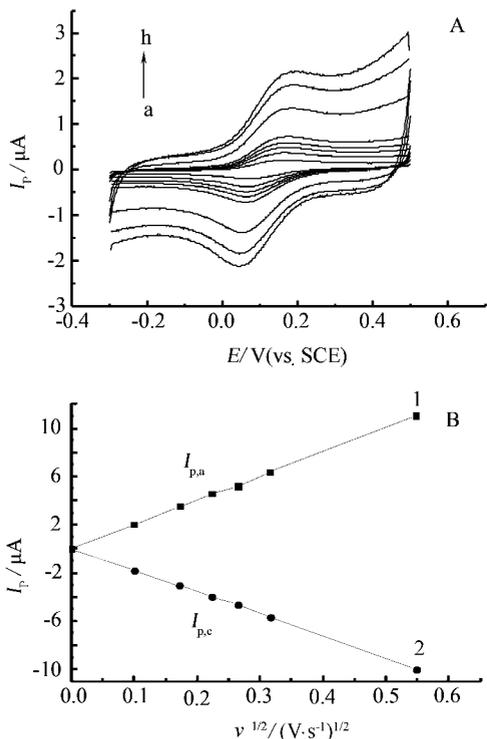


图 1 不同扫速下银电极在 BmimPF₆ 中的循环伏安曲线(A) , 氧化还原峰电流与扫描平方根关系曲线(B)

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Ag electrode in BmimPF₆ at different scan rates (A) and the plot of peak current vs. $v^{1/2}$ (B)

scan rate(a ~ h) / $V \cdot s^{-1}$: 0.01 , 0.03 , 0.05 , 0.07 , 0.1 , 0.3 , 0.5 , 0.7

2.2 离子液体 BmimPF₆ 中水合肼在 Ag 电极上的电化学行为

市售的水合肼溶液中含有 85% 肼和 15% 水. 为此, 考察了水对 BmimPF₆ 中 Ag 电极电化学行为. 图 2 分别为纯离子液体 BmimPF₆ 和加入水、水合肼的 Ag 电极上的循环伏安图. 比较曲线 1 和 2 可以看出, 当 BmimPF₆ 中加入一定量的水, Ag 电极上的氧化还原峰电流均明显增加. 该现象与作者此前报道的微量二氯甲烷对离子液体中二茂铁电化学行为的影响相似^[20]. 这可能是因为随着水的加入, 离子液体的黏度减小, 加快了 Ag⁺ 离子在离子液体中的扩散速率.

当溶液中加入一定浓度的水合肼时, Ag 电极的氧化峰电流明显增加, 同时伴随着还原峰的消失. 这与上述仅加入水的 BmimPF₆ 溶液中测得的循环伏安曲线具有显著的差异, 呈典型的电催化反应的特征, 说明 Ag 电极可以催化水合肼在 BmimPF₆ 中的电化学氧化. 此外, 开路电位也有明显的差别, 在 BmimPF₆ 溶液中稳定在 -0.12 V, 而当加入 2.55 mmol/L 水合肼后, 开路电位负移至 -0.34 V. 这也可说明水合肼在离子液体中发生了催化反应.

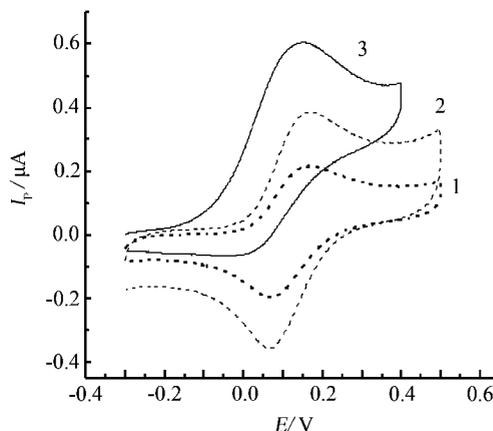


图 2 银电极在 BmimPF₆ (1) 、含 2.55 mmol/L 水(2) 、2.55 mmol/L 水合肼(3) 的离子液体中的循环伏安曲线(扫描速率: 0.01 $V \cdot s^{-1}$)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ag electrode in BmimPF₆ solutions BmimPF₆ (1) , containing 2.55 mmol/L water(2) , containing 2.55 mmol/L hydrazine(3) scan rate: 0.01 $V \cdot s^{-1}$

不同浓度水合肼中测得的氧化峰电流随着浓度的增加而增大(图 3) , 且与浓度呈现良好的线性关系, 相关系数为 0.997. 因此, 该电极测试系统有望开发为新型的肼蒸气传感器.

2.3 离子液体 BmimPF₆ 中水合肼在 Ag 电极上的电催化反应机理

图 4A 为不同扫描速率下水合肼的循环伏安曲线. 随着扫描速率的增加, 氧化还原峰电流也相应地增加, 但氧化峰电流与扫描速率平方根的比值随着扫速的增加而减小, 说明在实验测定的扫速范围内, 反应是一个混合控制过程. 图 4B 给出了氧化峰的半峰电位与扫描速率的对数的关系图, 两者具有良好的线性关系, 其斜率约为 22 mV, 接近于 1 电子反应的 24 mV^[21]. 据此, 可以认为在 BmimPF₆ 中, 水合肼在 Ag 电极上被电催化氧化,

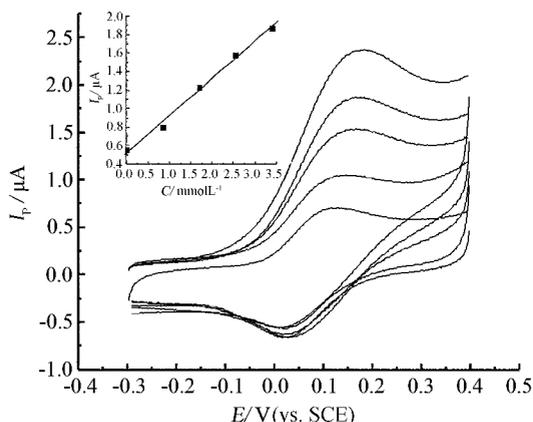


图 3 银电极在含不同浓度水合肼的 BmimPF₆ 中的循环伏安曲线(扫描速率: 0.1 V · s⁻¹) 插图氧化峰电流与肼浓度曲线

Fig.3 Cyclic voltammograms of Ag electrode in BmimPF₆ containing hydrazine (0, 0.85, 1.7, 2.55, 3.4 mmol · L⁻¹) 0.1 V · s⁻¹ the inset is the plot of peak current versus concentration of hydrazine

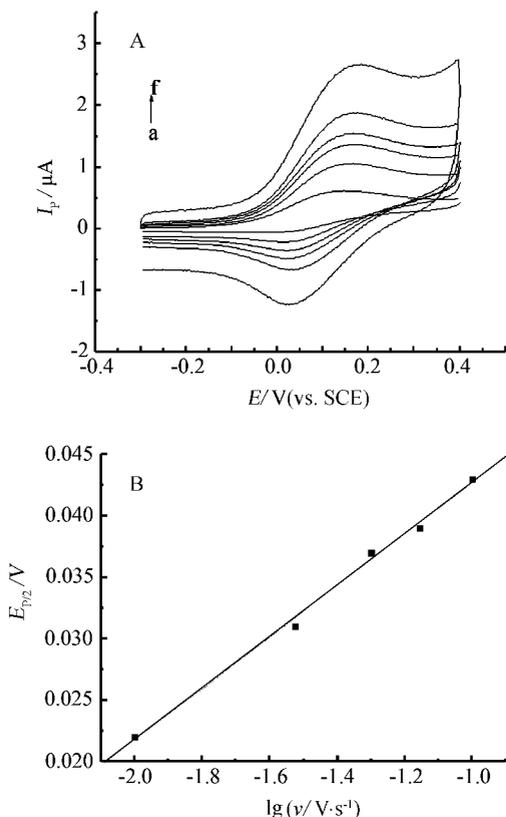
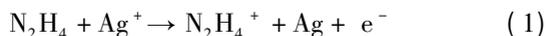


图 4 不同扫速下银电极在含 2.55 mmol/L 水合肼的离子液体中的循环伏安曲线 (A) 及氧化半峰电位 $E_{p/2} \sim \lg v$ 曲线 (B)

Fig.4 Cyclic voltammograms of Ag electrode in BmimPF₆ containing 2.55 mmol · L⁻¹ hydrazine at different scan rates (0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.3 V · s⁻¹) (A) and plot of $E_{p/2}$ versus $\lg v$ (B)

其速率决定步骤的反应为:



由于微量水或水合肼的加入可改变 BmimPF₆ 的黏度,并影响肼在 BmimPF₆ 中的扩散,因此,没有尝试根据 Nicholson-Shain 的方法,通过比较含与不含水合肼时所测得的氧化峰电流的比值来计算水合肼与 Ag⁺ 离子间的均相反应速率常数。

3 结 论

在离子液体 BmimPF₆ 中,银电极对水合肼的氧化具有明显的电催化作用,氧化峰电位为 0.16 V (vs. SCE),其反应速率决定步骤为 1 电子反应过程。在 0 ~ 3.4 mmol/L 的肼浓度范围内,催化反应峰电流与肼浓度呈良好的线性关系,有望开发为一种新型的肼蒸汽传感器。

参考文献(References):

- [1] Rosca V, Koper T M M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on platinum electrodes in alkaline solution [J]. Electrochimica Acta 2008, 53(16): 5199-5205.
- [2] Fleischmann M, Korinek K, Pletcher D. The oxidation of hydrazine at a nickel anode in alkaline solution [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1972, 34(2): 499-503.
- [3] Fukumoto Y, Matsunaga T, Hayashi T. Electrocatalytic activities of metal electrodes in anodic oxidation of hydrazine in alkaline solution [J]. Electrochimica Acta, 1981, 26(5): 631-636.
- [4] Eisner U, Gileadi E. Anodic oxidation of hydrazine and its derivatives: Part I. The oxidation of hydrazine on gold electrodes in acid solutions [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1970, 28(1): 81-92.
- [5] Kořinek K, Koryta J, Musilová M. Electro-oxidation of hydrazine on mercury, silver and gold electrodes in alkaline solutions [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1969, 21(2): 319-327.
- [6] Asazawa K, Yamada K, Tanaka H, et al. Electrochemical oxidation of hydrazine and its derivatives on the surface of metal electrodes in alkaline media [J]. Journal of Power Sources 2009, 191(2): 362-365.
- [7] Abbaspour A, Kamyabi M A. Electrocatalytic oxidation of hydrazine on a carbon paste electrode modified by hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt films [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 576(1): 73-83.

- [8] Golabi S M ,Zare H R ,Hamzehloo M. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at a pyrocatechol violet (PCV) chemically modified electrode [J]. *Microchemical Journal* 2001 ,69(2) : 13-23.
- [9] Peng Q Y ,Guarr T F. Electro-oxidation of hydrazine at electrodes modified with polymeric cobalt phthalocyanine [J]. *Electrochimica Acta* ,1994 ,39(17) : 2629-2632.
- [10] Li X F ,Zhang S X ,Sun C Q. Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its electrocatalytic oxidation of hydrazine [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* , 2003 ,553(30) : 139-145.
- [11] Cao X Q ,Wang B C ,Su Q. Anodic oxidation of hydrazine on glassy carbon electrodes in acetonitrile [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* ,1993 ,361(1/2) : 211-214.
- [12] Michlmayr M ,Sawyer D T. Electrochemical oxidation of hydrazine and of the dimethylhydrazines in dimethylsulfoxide at a platinum electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry* ,1969 ,23(3) : 375-385.
- [13] Zhu Guo-yang(朱国阳) ,Wang Rong(王荣) ,Wu Xia-qin(吴霞琴) ,et al. Application of room temperature ionic liquid in gas and humidity sensors [J]. *Chemical Sensors(化学传感器)* 2007 ,27(3) : 9-16.
- [14] Wang R ,Okima T ,Kitamura F ,et al. A novel amperometric O₂ gas sensor based on supported room temperature ionic liquid porous polyethylene membrane-coated electrodes [J]. *Electroanalysis* 2004 ,16(1/2) : 66-72.
- [15] Buzzeo M C ,Giovanelli D ,Lawrence N S ,et al. Elucidation of the electrochemical oxidation pathway of ammonia in dimethylform amide and the room temperature ionic liquid ,1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-methylsulfonyl) imide [J]. *Electroanalysis* 2004 ,16(11) : 888-896.
- [16] Cai Qi(蔡琪) ,Xian Yue-zhong(鲜跃仲) ,Li Hui(李辉) ,et al. Study on a sulfur dioxide electrochemical sensor with ionic liquid as electrolyte (in Chinese) [J]. *Journal of East China Normal University(Natural Science)* (华东师范大学学报) 2001 ,3: 57-60.
- [17] Lu X B ,Hu J Q ,Yao X. Composite system based on chitosan and room-temperature ionic liquid: Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin [J]. *Biomacromolecules* 2006 ,7(7) : 975-980.
- [18] NuLi Y ,Yang J ,Wu R. Reversible deposition and dissolution of magnesium from BMIMBF₄ ionic liquid [J]. *Electrochemistry Communications* 2005 ,7(11) : 1105-1110.
- [19] Constanze V ,Craig E B ,Christopher H ,et al. Electroanalytical determination of trace chloride in room-temperature ionic liquids [J]. *Analytical Chemistry* 2004 ,76(7) : 1998-2003.
- [20] Ji Wei-wei(季巍巍) ,Xu Li-qun(徐立群) ,Li Dong-mei(李冬梅) ,et al. Effect of CH₂Cl₂ on the redox behavior of ferrocene in ionic liquid BminPF₆ [J]. *Electrochemistry(电化学)* 2008 ,14(4) : 411-414.
- [21] Allen J Bard ,Larry R Faulkner. *Electrochemical methods fundamentals and applications*(in Chinese) [M]. Beijing: Chemical Industry Press 2005 ,349-351.

Electrochemical Behaviors of Hydrazine in BmimPF₆ Solution at Ag Electrode

SUN Jie , LI Yan , FENG Yi-ling , WANG Rong* , WU Xia-qin
(College of Life and Environment Sciences , Shanghai Normal University ,
Shanghai 200234 , China)

Abstract: In this work ,the electrochemical behaviors of hydrazine at Ag electrode in the room temperature ionic liquid ,BmimPF₆ ,were studied by cyclic voltammetry. Results suggested that Ag electrode showed a good catalytic activity towards hydrazine oxidation. The catalytic peak current showed a good linear relationship with the hydrazine concentration in the range of 0 ~ 3.4 mmol/L. The rate-determining step of the electrocatalytic reaction involved one electron transfer from hydrazine molecule to Ag⁺ ion.

Key words: ionic liquid; hydrazine; electrocatalysis; BmimPF₆