

文章编号:0253-9950(2008)04-0206-04

# 甲基胍在铂电极上的电化学行为

张 虎,叶国安,蒋德祥,李 丽

中国原子能科学研究院 放射化学研究所,北京 102413

**摘要:**采用循环伏安法研究了硝酸介质中甲基胍在铂电极上的电化学反应,结果表明,甲基胍在铂电极上的氧化反应为不可逆反应,其电子转移系数  $\alpha$  为 0.53,扩散系数  $D$  为  $8.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,甲基胍的平衡电位为 0.31 V。

**关键词:**甲基胍;铂电极;循环伏安;电化学

**中图分类号:**TL241 **文献标志码:**A

## Electrochemical Behavior of Methyl Hydrazine at Platinum Electrode

ZHANG Hu, YE Guo-an, JIANG De-xiang, LI Li

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

**Abstract:** Electrochemical behavior of methyl hydrazine has been studied on platinum electrode in nitric acid solution by potential cyclic sweep voltammetry. The CV results imply that the electrochemical oxidation reactions of methyl hydrazine are chemically irreversible. The kinetics parameters of electron transfer coefficient  $\alpha$  is 0.53, diffusion coefficient  $D$  is  $8.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  and equilibrium potential of methyl hydrazine is 0.31 V (vs SCE).

**Key words:** methyl hydrazine; platinum electrode; CV; electrochemical

随着核燃料后处理技术的发展,经济、安全、废物最小化成为了先进 PUREX 流程研究的重要目标<sup>[1]</sup>。在 PUREX 流程的 1B 工艺中,甲基胍(MMH)作为亚硝酸清除剂使用,通常 1BP 中存在着过量的甲基胍<sup>[2-3]</sup>。在对 1BP 料液调价时要加入亚硝酸钠来破坏甲基胍和还原剂,并将铀的价态从三价调到四价,加入的亚硝酸钠加大了废物处理的费用。采用电解氧化技术可以取代亚硝酸钠的使用,有利于环境保护和降低废物处理的费用。为此,本工作拟进行甲基胍电化学动力学的研究。

## 1 实 验

### 1.1 实验仪器

采用单室三电极体系。CHI660C 电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;CHI102 铂电极( $\phi=0.2 \text{ cm}$ ),玻碳电极( $\phi=0.2 \text{ cm}$ )为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,CHI115 铂丝电极为辅助电极。

### 1.2 实验试剂

甲基胍,航天部 3 院产品,纯度大于 95%;所用溶剂为二次蒸馏水;其他试剂均为分析纯,北京化学试剂公司产品。

1.3 实验方法

实验在 20 ℃ 下进行,电极使用前用 3000# 金相砂纸打磨,再用 20~50 nm  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光,然后用二次蒸馏水清洗。实验前通高纯氮气除氧。

2 结果和讨论

2.1 甲基胂在玻碳电极上的伏安特性

以玻碳电极为工作电极,在  $-0.24 \sim 1.6 \text{ V}$  (相对于饱和甘汞电极,下同)的电位窗口,以  $100 \text{ mV/s}$  的扫描速度对  $1.00 \text{ mmol/L}$  甲基胂(MMH)+  $0.10 \text{ mol/L}$  硝酸溶液进行循环伏安扫描测试,实验结果示于图 1。循环伏安结果表明,在扫描区间内甲基胂在玻碳电极上无氧化还原峰。

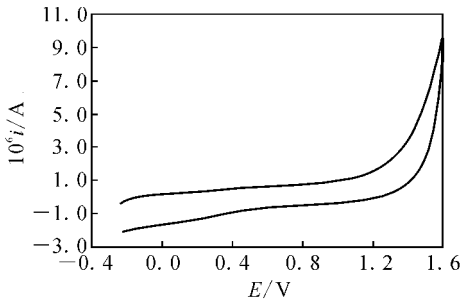


图 1 1.00 mmol/L 甲基胂在玻碳电极上的伏安图  
Fig.1 Cyclic voltammograms of 1.00 mmol/L MMH in nitric acid media at glassy carbon electrode  $c(\text{HNO}_3)=0.10 \text{ mol/L}$ ;  $v=100 \text{ mV/s}$ ; 初始扫描, 阳极扫描 (Initial scan direction: anodic);  $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$

2.2 甲基胂在铂电极上的伏安特性及电化学动力学参数测定

以铂电极为工作电极,在  $0.0 \sim 1.0 \text{ V}$  的电位窗口,以  $50 \sim 800 \text{ mV/s}$  的扫描速度对  $1.00 \text{ mmol/L}$  甲基胂(MMH)+  $0.10 \text{ mol/L}$  硝酸溶液进行循环伏安扫描测试,实验结果示于图 2。图 2 表明,甲基胂在铂电极上产生一个不可逆氧化峰,随着扫描速度的增加,MMH 的不可逆氧化峰电位发生正移,峰电流呈现增加趋势。甲基胂在铂电极上的氧化反应为不可逆反应。

2.3 电子转移系数  $\alpha$  的测定

由于甲基胂在铂电极上的反应是不可逆反应,可以通过 Tafel 方程求得电子转移系数  $\alpha$ 。

Tafel 方程表示为:

$$\eta = a + b \lg i. \quad (1)$$

其中过电位  $\eta = E - E_{\text{eq}}$ ,即电极电位与平衡电极

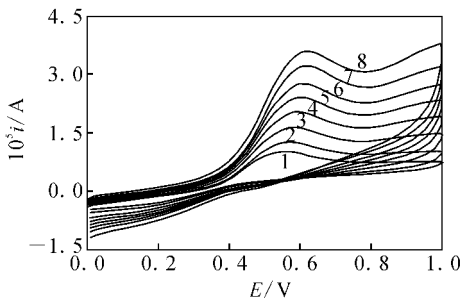


图 2 1.00 mmol/L 甲基胂在铂电极上的伏安图  
Fig.2 Cyclic voltammograms of 1.00 mmol/L MMH in nitric acid media at Pt electrode  $c(\text{HNO}_3)=0.10 \text{ mol/L}$ ; 初始扫描, 阳极扫描 (Initial scan direction: anodic),  $t=20 \text{ }^\circ\text{C}$   
 $v, \text{ V/s}$ : 1—0.05, 2—0.10, 3—0.20, 4—0.30, 5—0.40, 6—0.50, 7—0.60, 8—0.80

电位之差; $i$  为电流, A; 当  $\eta > 0$  时,  $b = 2.3 RT / (1 - \alpha) n_a F$ 。其中,  $n_a$ , 反应电子数;  $F$ , 法拉第常数 ( $96\,485 \text{ C/mol}$ ); 气体常数  $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ ;  $T$ , 绝对温度, K。

图 3 为  $0.01 \text{ V/s}$  扫描速度下的 Tafel 曲线, 阳极极化 Tafel 斜率为 8.18, 由式 (1) 计算得到  $\alpha = 0.53$ ,  $n_a = 1$ 。由 Tafel 曲线得到甲基胂的平衡电位为  $0.31 \text{ V}$ 。

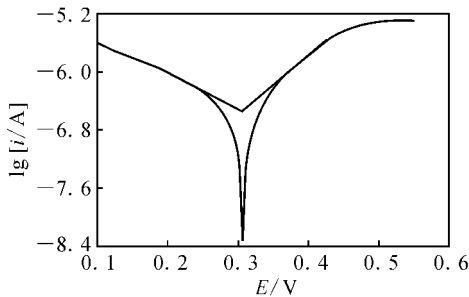


图 3 甲基胂的 Tafel 曲线  
Fig.3 Tafel plots for MMH at Pt electrode

电子转移系数  $\alpha$  也可通过图 2 循环伏安所得到的数据计算求得<sup>[4]162-163</sup>。

已知不可逆氧化反应的峰电势  $E_p$  与扫描速度  $v$  的关系式为:

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha n_a F} [0.780 + \ln(D^{1/2}/k^0) + \ln(\frac{aFv}{RT})^{1/2}]. \quad (2)$$

$E_p$ , 峰电势, V;  $D$ , 扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $k^0$ , 标准速

率常数, cm/s;  $v$ , 扫描速率, V/s。

$E_p$  对  $\lg v^{1/2}$  作图为一 条直线 (图 4), 直线斜率  $b=2.3RT/n_a\alpha F$ 。根据图 4 直线斜率, 计算得到  $\alpha=0.53$ ,  $n_a=1$ 。与 Tafel 斜率得到的结果一致。

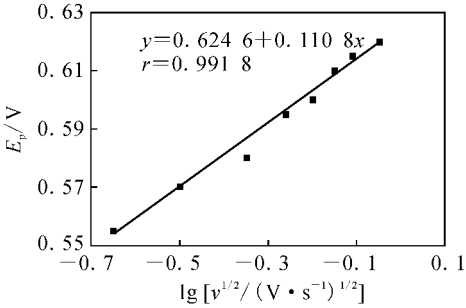


图 4  $E_p$  与  $\lg v^{1/2}$  的关系曲线

Fig. 4 Plots of anodic peak potentials  $E_p$  vs logarithm of  $v^{1/2}$

2.4 甲基胍的扩散系数  $D$  的测定<sup>[5]</sup>

非可逆体系的峰电流  $i_p$  与扫描速度  $v$  关系为:

$$i_p = 0.4958 \times 10^{-3} nF^{3/2} A (RT)^{-1/2} \cdot D^{1/2} c^* v^{1/2} (an_a)^{1/2} \quad (3)$$

其中  $c^*$  为甲基胍的 本体浓度, mol/L;  $A$  为电极的面积,  $\text{cm}^2$ 。

以  $i_p$  对  $v^{1/2}$  作图为一 条直线, 由直线的斜率可以求得扩散系数  $D$ 。

实验中采用计时电量法测定铂电极的表面积<sup>[4]145-146, [6]</sup>, 原理如下:

当初始电势为没有电解发生的  $E_0$ , 在  $t=0$  时刻电势阶跃到足以产生极限扩散电流的电势  $E_f$ , 从  $t=0$  开始对电流响应积分:

$$Q_d = \frac{2nFAD^{1/2}c^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (4)$$

$Q_d$ , 扩散还原的计时库仑电量, C。

当有双层充电和吸附电量时, 电解通过的电量  $Q$  为:

$$Q = \frac{2nFAD^{1/2}c^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nF\Gamma \quad (5)$$

$Q$ , 电解电量, C;  $Q_{dl}$ , 电容电量, C;  $\Gamma$ , 表面过剩浓度, mol/ $\text{cm}^2$ 。

在含有  $1.00 \times 10^{-2}$  mol/L  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  的 1.0 mol/L KCl 溶液中进行计时电量的测量 (图 5), 初始电位 0.1 V, 终止电位 0.4 V。以  $Q$  对  $t^{1/2}$  作图为一 条直线, 并且可以求出直线的斜率为

$9.17 \times 10^{-6}$ 。已知 25  $^\circ\text{C}$  时  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  在 1.0 mol/L KCl 溶液中的扩散系数为  $7.6 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , 代入斜率的表达式中就可以计算出电极的表面积为 0.0305  $\text{cm}^2$ 。

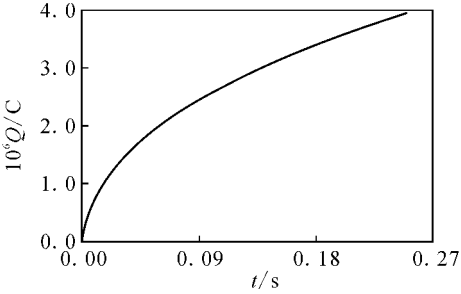
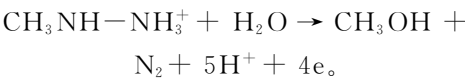


图 5  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \text{KCl}$  溶液中的计时电量响应

Fig. 5 Chronocoulometry for oxidation of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  in KCl solution at Pt electrode  
 $c(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) = 1.00 \times 10^{-2}$  mol/L,  
 $c(\text{KCl}) = 1.0$  mol/L

根据图 2 循环伏安数据, 以  $i_p$  对  $v^{1/2}$  作图为一 条直线 (图 6), 斜率为  $3.95 \times 10^{-5}$ 。根据文献<sup>[7]</sup>报道, 甲基胍在铂电极上的氧化反应为 4 电子转移的电化学过程, 反应方程式如下:



由已经求出的系数  $A=0.0305$   $\text{cm}^2$ ,  $n=4$ , 按照式 (3) 计算出甲基胍的扩散系数  $D$  为  $8.75 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ 。

2.5 硝酸浓度和甲基胍浓度与极化曲线的关系

图 7 为硝酸浓度对甲基胍极化曲线的影响结果。由图 7 可以看出, 在硝酸浓度为 0.1~0.8 mol/L 的范围内, 随着硝酸浓度的增加, 甲基胍的线性扫描极化曲线峰电流增加, 表明在此范围内硝酸浓度的增加有利于加快甲基胍的电解氧化

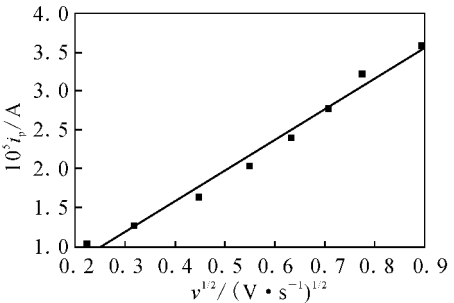


图 6  $i_p-v^{1/2}$  关系图

Fig. 6 Plots of peak currents  $i_p$  vs  $v^{1/2}$

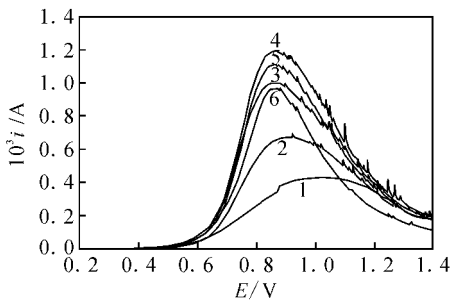


图 7 硝酸浓度对甲基胍极化曲线的影响  
Fig.7 Influence of nitric acid concentration on linear sweep voltammograms of MMH  
 $v=0.10\text{ V/s}$ ,  $c(\text{MMH})=0.10\text{ mol/L}$ ;  
 $c(\text{HNO}_3)$ , mol/L: 1—0.10, 2—0.20, 3—0.50, 4—0.80, 5—1.00, 6—2.40

速度。当硝酸浓度大于 0.8 mol/L 时,随着硝酸浓度的增加,抑制了甲基胍在铂电极上的电解氧化,极化曲线峰电流逐渐降低。当硝酸浓度增大时,极化曲线上出现小的电流峰,可能是由于电解产生的气体吸附在电极表面。硝酸浓度升高时硝酸在甲基胍电化学反应过程中的机理有待于进一步的研究。图 8 为甲基胍浓度与极化曲线的关系图,随着甲基胍浓度的升高,峰电流增大。

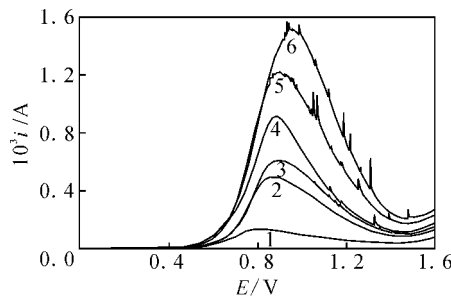


图 8 甲基胍浓度与极化曲线的关系  
Fig.8 Plots of currents  $i$  vs potentials  $E$  for different concentrations of MMH  
 $v=0.10\text{ V/s}$ ,  $c(\text{HNO}_3)=0.8\text{ mol/L}$ ;  
 $c(\text{MMH})$ , mol/L: 1—0.01, 2—0.05, 3—0.07, 4—0.086, 5—0.20, 6—0.30

### 3 结 论

甲基胍在铂电极上的氧化反应为不可逆反应,电子转移系数  $\alpha$  为 0.53,扩散系数  $D$  为  $8.75 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ ,甲基胍的平衡电位为 0.31 V。

### 参考文献:

[1] 叶国安. Purex 流程中有机无盐试剂的应用分析[J]. 原子能科学技术, 2004, 38(2): 152-158.  
[2] Taylor R J, May I, Koltunov V S, et al. Kinetic and Solvent Extraction Studies of the Selective Reduction of  $\text{Np(VI)}$  by New Salt-Free Reducing Agents[J]. Radiochimica Acta, 1998, 81 (3): 149-156.  
[3] Yasutonshi B, Toshihide A, Yasuji M. Separation of Np From U and Pu Using a Salt-Free Reductant for  $\text{Np(VI)}$  by Continuous Counter-Current Back-Extraction[C]. Proceedings of Global 2005. Japan: Tsukuba, Paper No. 471. 2005.  
[4] Bard A J, Faulkner L R. 电化学原理和应用[M]. 第二版. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 145-146, 162-163 .  
[5] 藤嶋 昭(日)等. 电化学测定方法[M]. 陈 震, 姚建年, 译. 北京: 北京大学出版社, 1995: 156-159.  
[6] 吴浩青, 李永舫. 电化学动力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998: 99-101.  
[7] King D M, Bard A J. The Electrochemistry of the Methylhydrazines[J]. J Am Chem Soc, 1965, 87: 3.