

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.09.020

## 固态 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的研究进展\*

李娟<sup>1,2,\*\*</sup> 李和平<sup>1</sup> 徐丽萍<sup>1</sup> 向交<sup>1,2</sup> 彭家卓<sup>1,2</sup> 唐镜淞<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压实验室, 贵阳, 550002; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘要** 高温高压水热体系在科学实验、工业生产和自然界中广泛存在, pH 是水溶液重要的物理化学参数之一, 原位获得水热体系的 pH 具有重要意义. 传统的玻璃电极由于自身的缺点, 使用范围受到极大限制, 已无法满足特殊领域的需求, 许多研究者展开了有关玻璃电极替代品的研究. 其中 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极作为一种全固态金属/金属氧化物电极, 具有力学性能好、容易制备并可以微型化的特点, 且具有较好的响应性能, 可用于高温高压环境等特点, 引起了广泛的关注. 本文介绍了 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极对 H<sup>+</sup> 的响应原理, 总结了 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的制备方法及其响应性能, 提出了 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极存在的不足及改进方法, 并对 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的发展进行了展望.

**关键词** Ir/IrO<sub>x</sub>, pH 电极, 制备方法, 响应性能.

## Progress of solid Ir/IrO<sub>x</sub> pH electrode

LI Juan<sup>1,2,\*\*</sup> LI Heping<sup>1</sup> XU Liping<sup>1</sup> XIANG Jiao<sup>1,2</sup>  
PENG Jiazhao<sup>1,2</sup> TANG Jingsong<sup>1,2</sup>

(1. Laboratory for High Temperature & High Pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

**Abstract:** Aqueous solutions under high temperature and high pressure conditions are attracting considerable scientific interest, because of their important roles in many industrial and geochemical processes. As one of the significant physicochemical parameters, *in-situ* measurement of pH at elevated temperatures and pressures is of great significance for the hydrothermal fluids. Although glass electrodes are widely used for measuring pH samples in the laboratory, they are prohibited from applying at elevated *P-T* conditions. Accordingly, numerous efforts have been made to develop instruments appropriate for pH measurement under a wide range of conditions. As a solid metal/metal oxide electrode, Ir/IrO<sub>x</sub> pH electrode has many advantages, such as being easy to miniature, having high mechanical strength, exhibiting good response behavior, et al. This paper reviewed the progress of solid Ir/IrO<sub>x</sub> pH electrode, including the response mechanism, preparation and response performance, deficiency and some solutions. Finally, the future development of Ir/IrO<sub>x</sub> pH electrode was suggested.

**Keywords:** Ir/IrO<sub>x</sub>, pH electrode, preparation, response performance.

高温高压水热体系在自然界和生产实践中广泛存在. 在自然界中, 水热体系广泛分布于地球内部, 如岩浆热液、成矿流体、陆表热泉、海底火山及洋中脊热液等; 生产实践中, 火力发电、核电站、锅炉、水热材料合成、高温湿法冶金等都与高温高压水热体系密切相关. pH 是水溶液重要的物理化学参数之一, 原位获得水热体系的 pH 具有重要意义, 如能够增加对高温高压水流体的一些基本现象诸如酸碱平衡、离

2013年12月25日收稿.

\* 科技部海洋 863 专题课题(2010AA09Z207); 中国科学院大型科研仪器设备研制项目(YZ200720); 中国科学院地球化学研究所 135 项目; 国家自然科学基金(41006061) 资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: lijuan19860407@163.com

子配对络合、溶解及其他化学反应的认识,完善溶液理论及相关的热力学数据,能够深化地球内部各种流体性质及流体参与的地质地球化学过程等,如矿物的溶解沉淀、热液蚀变、大洋中脊“黑烟囱”周围形成的生物晕圈等。

传统获得高温高压水热体系 pH 的方法是通过室温 pH 的测量,然后结合高温下的热力学数据间接推测得出<sup>[1]</sup>,该方法只适用于成分及浓度已知的水热体系。在计算过程中,难以避免分析误差,导致数据不够准确。普遍使用的 pH 玻璃电极灵敏、准确、快速、选择性高,但玻璃电极不耐 F<sup>-</sup> 的腐蚀且不能用于高温高压环境等,导致其使用范围和使用性能受到极大限制。为了克服这一难题,有关玻璃电极替代品的研究引起了人们的广泛关注。氢电极浓度电池<sup>[2-3]</sup> 和钽氢化物电极<sup>[4]</sup> 已经在相对低的温度 (<320 °C)、压力 (<25 MPa) 下成功测得了溶液的 pH 值。Le Bris 等人<sup>[5-6]</sup> 对常用玻璃电极进行改性处理后,将其首次用于对深海热液生物区的 pH 测量,然而在实际使用中,仍然存在易碎问题,不太适应于机械手的操作以及海底复杂的环境,电极实际使用成功率低。

1980 年, Niedrach<sup>[7]</sup> 首先采用钇稳定氧化锆 (yttria-stabilized zirconia, YSZ) 陶瓷电极对高温高压 (285 °C, 8.3×10<sup>6</sup> Pa) 水热体系 pH 值进行了研究。Macdonald<sup>[8-9]</sup> 用 YSZ 测试了 150 < T < 374 °C 和 T > 374 °C 水溶液的 pH 值,结果符合能斯特定律,少数情况下测量结果表现出不可逆与较大误差。Ding<sup>[1, 10-11]</sup> 已在实验室完成 YSZ 电极测试 400 °C、40 MPa 下 NaCl 水流体的 pH 值的可行性试验和标定,同时将 YSZ 电极与其他电极集合组装,率先实现了海试。但是 YSZ 陶瓷电极存在使用下限,在低于 200 °C 的环境下,陶瓷电极的高阻抗使得该电极响应偏离能斯特定律。同时 YSZ 作为陶瓷材料,温度骤变时,极易发生破裂。

金属/金属氧化物电极,由于具有许多优点,如耐腐蚀性强、机械强度高、易于微型化、pH 响应宽、不易污染、可用于高温高压体系测量等特点,引起了广泛关注。研究较早且已经商品化的 Sb、Pb 金属/金属氧化物电极,由于其 pH 测量范围窄、E-pH 线性关系不是很好,逐渐被其他的金属/金属氧化物电极替代。Fog<sup>[12]</sup> 曾对 TiO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、PtO<sub>2</sub>、RhO<sub>2</sub>、OsO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SnO<sub>2</sub>、IrO<sub>x</sub> 等金属氧化物电极性能进行过比较,以 pH 电极的灵敏度、准确度、能斯特响应 (Nernst) 范围、氧化/还原物质的干扰性、迟滞效应、电位漂移等特性作为综合评价指标,认为 IrO<sub>x</sub>、RuO<sub>2</sub> 是最有应用前景的金属/金属氧化物电极。而 IrO<sub>x</sub> 电极最初是由 Perley 等人<sup>[13]</sup> 在 1947 年发表专利公开的,该电极采用溅射或电镀的方法来制得敏感膜,但是对于数据的稳定性、平衡时间和线性关系并未做阐述。IrO<sub>x</sub> 电极由于在很宽的 pH 范围内具有良好的响应稳定性<sup>[14]</sup>,能在高温高压下使用的特性<sup>[15-16]</sup>,以及在腐蚀环境<sup>[17]</sup>、非水溶液环境中使用的能力<sup>[18]</sup>,在最近几十年,对 IrO<sub>x</sub> 电极制备方法的探索以及性能的研究非常普遍。

本文介绍了 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极对 H<sup>+</sup> 的响应原理,重点介绍了 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的制备方法及其响应性能,提出了 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极存在的不足及改进方法,并对 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的发展提出建议。

## 1 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极对 H<sup>+</sup> 的响应原理

Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极随制备方法的不同使得电极表面膜层的组成及性质有较大区别,导致其对 H<sup>+</sup> 的响应至今没有统一的机理表示。通过对电极表面成分及性能表征,可以推断电极表面可能的响应机理。

一般认为 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的响应机理是:

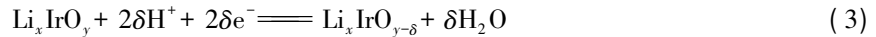


$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (2)$$

其中  $E^0 = 926 \text{ mV}$  (vs. 氢标准电极, 25 °C),  $R$  是气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$ ),  $F$  是法拉第常数 ( $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

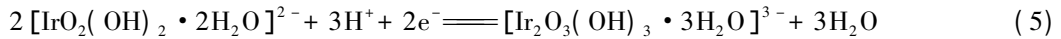
常用的熔融盐氧化法制备的 IrO<sub>x</sub> pH 电极膜层是厚膜,膜层较致密,Fog<sup>[12]</sup> 在对厚膜金属氧化物电极的响应机理研究中提出,最底层的金属基体 Ir 不太可能参与到电极的反应中去,决定电极电势的主反应更可能是高价态和低价态的氧化钽之间的氧化还原平衡反应。通过 ICP-MS(电感耦合等离子体质谱)等性能表征显示,熔融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 制备的 IrO<sub>x</sub> pH 电极膜层由 Ir、Li 和 O 组成,由此推测电极表面的反

应见式(3)、(4)<sup>[19]</sup>,由式(4)可知  $E^{\theta}$  值受  $\frac{a(\text{Li}_x\text{IrO}_y)}{a(\text{Li}_x\text{IrO}_{y-\delta})}$  活度比值的影响,即电极表面铱的氧化态的影响较大.



$$E = E^{\theta} + \frac{2.303RT}{2\delta F} \lg \frac{a(\text{Li}_x\text{IrO}_y)}{a(\text{Li}_x\text{IrO}_{y-\delta})} - \frac{2.303RT}{2\delta F} \lg(a(\text{H}_2\text{O})) - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} = E^{\theta} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (4)$$

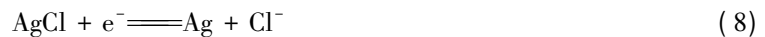
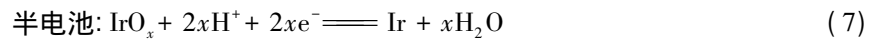
金属氧化物表面存在水合作用时,如电化学生长和电沉积法制备的电极,电学性能呈现超 Nernst 响应,响应灵敏度 > 59 mV/pH (25 °C). Burke 等<sup>[20]</sup>对这一特殊现象的解释是假设在一个电子参与的电极电势的主反应中不止一个 H<sup>+</sup> 参与了反应.



当一个电子有 1.5 H<sup>+</sup> 参与反应时,  $E$ -pH 斜率接近 88.5 mV/pH (25 °C).

前文提到对于浓度和成分已知的高温高压水溶液体系,其 pH 值可粗略通过理论计算获得.然而对于成分和浓度未知的高温高压水溶液体系,理论计算受到限制,只能通过测量求得.在高温高压条件下,水溶液体系 pH 值的测量采用原电池原理,通过测量电池的电势差,然后依据能斯特方程转换为溶液的 pH 值.这就要求测量体系热力学可逆,工作电极所用材料物理化学性质稳定,耐腐蚀,耐高压,电活化元素在高温下具有热稳定性和化学稳定性,在较宽的温度、压力范围内有良好的响应性能. Ir 金属及其氧化物具备在高温高压下应用的潜能.对所用的参比电极,必须稳定、可逆、重现性好、响应快、具有较长的使用寿命,一般选择外置式的 Ag/AgCl 电极.

Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极和参比电极(Ag/AgCl)构成的测试溶液 pH 值的电化学池可表示为:



$$\Delta E_{T,P} = \Delta E_{T,P}^{\theta} - \frac{2.303RT}{F} \left[ \frac{1}{2} \lg a(\text{H}_2\text{O}) - \lg a(\text{Cl}^-) + \text{pH} \right] \quad (9)$$

式中  $\Delta E_{T,P}^{\theta}$  是在  $T, P$  条件下, Ir/IrO<sub>x</sub> 工作电极与 Ag/AgCl 参比电极的标准电极电势差,  $R$  是气体常数,  $F$  是法拉第常数,  $a(\text{H}_2\text{O})$  和  $a(\text{Cl}^-)$  是 H<sub>2</sub>O 和 Cl<sup>-</sup> 的活度.由此可见,电池电动势随 pH 值的变化呈现 Nernst 线性响应.

## 2 IrO<sub>x</sub> pH 电极的制备方法

近年来,有关 IrO<sub>x</sub> 电极的各种制备方法及应用备受关注<sup>[21]</sup>,不同制备工艺获得的 IrO<sub>x</sub> 敏感膜,其氧化状态、水合状态和微结构等各有不同,因此导致 IrO<sub>x</sub> 敏感膜的物理化学性质有较大差异,对 H<sup>+</sup> 的响应机理也各有区别.目前 IrO<sub>x</sub> 电极的制备方法主要有:电化学生长法、电沉积法、溅射法、热氧化法等.

### 2.1 电化学生长法

电化学生长作为一种化学方法,具有很多优点:常温制备;通过调节工艺条件(如电流、电压、电解液组成及 pH、温度、浓度等)可精确控制膜层的厚度、组成及结构;可在各种基体上均匀沉积;适用于各种形状的基体材料,特别是异形结构体;实验操作简单,工艺简单,环境安全等,因此该法得到了较为广泛的应用. Burke<sup>[22]</sup>在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $T=25$  °C) 溶液中, -0.25—1.25 V (vs. SCE) 电压范围内对 Ir 金属电极进行循环电势扫描,从而在 Ir 丝表面生成 IrO<sub>x</sub> 膜层(anodic iridium oxide film, AIROF). 该方法制备的 AIROFs 膜层呈无定型高度水合状态,可视为凝胶状态的物质.在常温下通过一系列性能测试发现,电极响应灵敏度是 60—80 mV/pH,为超能斯特响应(59.16 mV/pH).不同作者用电化学法制得的 AIROFs 电极重现性很差,不止  $E^{\theta}$  (标准电极电势) 差别较大,  $E$ -pH 斜率(响应灵敏度)也差别较大. Burke 等人<sup>[20]</sup>还注意到 AIROFs 电极的  $E$ -pH 斜率的变化和电极表面的水合作用程度有关,用溅射或热分解法制备的无水膜层电极  $E$ -pH 斜率接近 59 mV/pH (25 °C). Olthuis 等人<sup>[23]</sup>将  $E$ -pH 斜率和 AIROFs 的氧化态联系起来,他们认为 AIROFs 中 Ir 的高氧化态占的比例越大,  $E$ -pH 斜率越大,电极的响应灵敏度就越高,而且 pH 响应性能还与 AIROFs 的晶型结构,甚至膜厚有关.单晶 IrO<sub>x</sub> 具有更好的 pH 响应稳

定性. Hitchman<sup>[24]</sup>则认为  $\text{IrO}_x$  膜层越厚, pH 响应性能有更好的重复性. Song 等人<sup>[25]</sup>对 AIROFs pH 电极的抗干扰性进行了研究,发现  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 对 AIROFs 的 pH 响应性能影响很小,电位漂移  $<5$  mV, 硼酸盐、磷酸盐、硫酸盐没有影响,但是在酸式硫酸盐、硫代硫酸盐中浸泡后会使得 AIROFs 电极电位负移.

## 2.2 电沉积法

电沉积法一般采用石墨、Ti、Pt 等导电性基体,电镀液为氯铱酸或氯铱酸性盐或氯化铱溶液,制备成本比电化学生长法要低,但是该法使用的电镀液比较复杂,同时工艺条件不易控制,所以该法研究得相对较少. Yamanaka<sup>[26]</sup>、Marzouk 等人<sup>[27]</sup>在 Pt、Ti/Pt 圆柱状、片状基材上电沉积制备了  $\text{IrO}_x$  pH 电极,  $E$ -pH 响应灵敏度为  $63.5 \pm 2.2$  mV/pH, pH 线性响应范围为 2—10. 电极在  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、乳酸盐、抗坏血酸、尿酸盐溶液中有很好的选择性,并且可应用于生命科学领域. 厦门大学的林昌健等人<sup>[28]</sup>较早展开了有关  $\text{IrO}_x$  pH 电极的相关研究,该课题组采用电沉积法研制成功  $\text{IrO}_2/\text{Pt}$  pH 电极,通过一系列实验发现,该微电极对 pH 有良好的线性关系,测量灵敏度高,能够原位检测靠近金属/溶液界面二维方向微区 pH 值及其变化,对进一步了解微化学环境对局部腐蚀的影响及金属局部腐蚀机理具有重要意义.

## 2.3 溅射法

溅射法是最常用的物理制备  $\text{IrO}_x$  电极的一种方法,溅射的基本过程<sup>[21]</sup>是在真空系统中通进少量惰性气体(如氩气)使其放电产生离子( $\text{Ar}^+$ ),惰性离子经偏压加速后轰击靶材(阴极),溅射出靶材原子到衬底上形成薄膜. 溅射过程还可以同时通进少量活性气体,使它和靶材原子在衬底上形成化合物薄膜,这就是反应溅射. 溅射过程中无相变,形成的薄膜附着力强,可以大面积成膜. 溅射工艺参数<sup>[29-31]</sup>,如活性气体、溅射分压、温度、溅射速率、基材、电场等都会对溅射法制备的  $\text{IrO}_x$  电极性能产生很大的影响. 与电化学生长方法形成的 AIROFs 相比,溅射法制备的  $\text{IrO}_x$  敏感膜(sputtered iridium oxide film, SIROF)属于干膜,在使用之前需要经过长时间的浸泡,使得 SIROFs 与水结合形成水合物进行反应. 从技术层面说,电化学法比溅射法更方便操作, AIROFs 比 SIROFs 易于制备,而且溅射法需要昂贵的溅射设备、铱靶材等. 同时电化学法可以在各种尺寸的 Ir 表面生长 AIROFs,而溅射法一般只用于板形基材<sup>[23]</sup>.

Katsube 等人<sup>[32]</sup>研究表明,当  $\text{IrO}_x$  电极的底材采用不锈钢或 Ta 时,  $\text{IrO}_x$  氧化膜层的附着力好,并且认为电位漂移是由于氧化物与水发生作用,在水化过程中,  $\text{IrO}_x$  中 Ir 的氧化态发生变化所致. Kreider 等人<sup>[33]</sup>在单晶硅、高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (99%) 底材上溅射沉积了  $\text{IrO}_x$  膜层, XRD 分析表明,室温下溅射得到的是无定型状的  $\text{IrO}_x$ , 高于 200 °C 溅射得到的是锐态型  $\text{IrO}_x$ .  $\text{IrO}_x$  电极稳定性与沉积速率有关,沉积速率越慢,电极稳定性越好.

## 2.4 热氧化法

与前 3 种方法相比,热氧化法制备的  $\text{IrO}_x$  膜层附着力好, pH 电极稳定性较好. 热氧化法目前主要有  $\text{IrCl}_3$  热分解法、熔融盐氧化法、NaOH 浸涂氧化法等.

$\text{IrCl}_3$  热分解法<sup>[34]</sup>类似高温分解  $\text{RuCl}_3$  制备  $\text{RuO}_2$ <sup>[35]</sup>,是将  $\text{IrCl}_3$  溶于水或异乙醇中,溶液涂刷于 Ti 基体上, 60—70 °C 烘干使溶剂挥发,然后在高温(400—500 °C)氧化约 10 min(保持空气流通),该过程重复多次,最后在同样的高温继续氧化 3 h 以使膜层的化学组成和结构均一稳定. XRD(X 射线衍射)表明该法制备的是  $\text{IrO}_2$  膜层. 通过 SEM(扫描电镜)分析,膜层呈干裂的干泥土状,裂纹的深度和宽度随氧化温度的升高而减小. 在一系列的缓冲溶液中,不管电极陈化与否,电极电势对 pH 值均表现出能斯特响应. 新鲜制备的电极陈化 2 周后,电极电势负移 80 mV,  $E$ -pH 响应灵敏度不变<sup>[36]</sup>. 通过  $\text{IrCl}_3$  的水溶液或异丙醇分解制备的  $\text{IrO}_2$  外观上并无明显区别,  $\text{IrCl}_3$  在 400 °C 或 500 °C 热分解所形成的  $\text{IrO}_2$  对电极电势也没有很大影响. 但是热分解过程中,  $\text{IrCl}_3$  颗粒表面会发生钝化,膜层含有约 2.13 wt% 的  $\text{Cl}^-$  残留,无法完全去除<sup>[37]</sup>.

硝酸钾熔融制备  $\text{IrO}_2$ <sup>[14]</sup>是将 Ir 丝浸于 420 °C 的  $\text{KNO}_3$  熔融盐中氧化至少 1 h,然后浸于 70 °C 的蒸馏水中约 30 min 以溶解表面少量的硝酸盐. 该法制备的是  $\text{IrO}_2$  膜层,为无定型状,膜层较厚. 电极稳定性一般,有一定的漂移. Yao<sup>[19]</sup>和 Wang<sup>[38]</sup>等人首先采用  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  熔融法制备  $\text{IrO}_x$  pH 电极:将干净的 Ir 丝埋入  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉末中, 870 °C 保温 5 h 后,在室温下用 HCl 溶去  $\text{IrO}_x$  电极表面沾有的碳酸盐, 120 °C 干

燥一夜, 从而在 Ir 丝表面生成了较厚的均一的深黑色的 IrO<sub>x</sub> 膜层. 该膜附着力良好, 很难剥落, 比电化学法制备的电极机械性能好. 氧化温度、保温时间、气氛及碳酸盐的种类等都会对 IrO<sub>x</sub> 膜层的厚度和形貌产生很大影响. Chen 等人<sup>[39]</sup> 采用熔融碳酸盐制备 IrO<sub>x</sub> pH 电极, 根据不同的需要调整热处理的介质、温度和时间. 通过 SEM 分析发现, 纯 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 或 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 制备的 IrO<sub>x</sub> 膜层较好, 随氧化温度的升高, 氧化膜的晶粒长大, 膜厚增加, 电极的响应灵敏度也增大. 利用 XPS 能谱分析发现, IrO<sub>x</sub> 膜层中 Ir 为 +4 价<sup>[40]</sup>. 该法制备的 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极在 pH 1—13 范围内有良好的线性关系, 基本符合 Nernst 定律. 同时将该法制备的电极浸于 10% HF(体积分数) 中至少 5 h, 并未对电极的响应性能(响应时间、响应灵敏度) 产生很大的影响. Chen 等人<sup>[39]</sup> 在对电极长达 15 d 的测试中发现, 未先经过陈化处理的电极, 在前 12 d, 电势几乎以 10 mV·d<sup>-1</sup> 漂移, 而经过预先处理的电极, 每天电势漂移小于 1 mV. 厦门大学在先前研究的基础上对 IrO<sub>x</sub> pH 电极进行了进一步研究<sup>[41-43]</sup>, 他们采用熔融碳酸盐氧化法制备了 IrO<sub>x</sub> pH 电极, 然后和 Ag/AgCl 组成复合式的探针, 埋置于钢筋混凝土试样中, 该复合探针稳定性好, 可原位测定钢筋/混凝土界面或混凝土中的 Cl<sup>-</sup> 和 pH 值, 这对于有效预防钢筋混凝土构筑物中金属的腐蚀有极大的作用. 浙江大学叶瑛课题组对 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极进行了较为系统的研究<sup>[44-49]</sup>, 经过不断探索, Chen 等<sup>[49]</sup> 在我国 DY105-12, 14 航次中对叶瑛课题组研制的 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极进行了海试, 但是电极稳定性不佳, 所得数据只能作为定性依据. 据此该课题组提出了一系列的改进方法, 黄霞等<sup>[46]</sup> 在 Ir/IrO<sub>x</sub> 电极表面镀 Nafion 膜(杜邦公司生产的一种聚合物选择性半透膜), 该膜能有效阻止还原性阴离子(如 S<sup>2-</sup>) 等的影响. 而潘依雯等<sup>[48]</sup> 依据 Ir 在熔融碳酸锂中氧化机理, 对传统方法进行了改进: (1) 通过强制空气对流增加环境中 O<sub>2</sub> 的含量; (2) 在碳酸锂中混有一定量的 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(物质的量之比 9:1), 增加熔融体中 O<sub>2</sub><sup>2-</sup> 的含量. 结果发现, 这些措施均对电极的稳定性、重现性、抗干扰性、使用寿命等有极大的改善.

NaOH 浸涂氧化法最初是由 Macur<sup>[50]</sup> 在 1973 年申请专利提出的, 将 Ir 丝用 KOH 或 NaOH 溶液(浓度无严格规定) 浸涂后, 在 700—1100 °C 氧化 5—30 min, 重复此过程多次以得到蓝-黑氧化膜层. Papeschi 等<sup>[51]</sup> 采用 NaOH 浸涂氧化法制备的 IrO<sub>x</sub> pH 电极监测了体内血液 pH 值变化, 电极响应良好. 范宏斌<sup>[52]</sup> 采用同样的方法制备的 IrO<sub>x</sub> pH 电极在 pH 2—12 范围内有良好的电极响应, 响应时间小于 30 s, 电极经过一段时间老化后, 漂移速率降至 2 mV/24 h. 杜宝中等<sup>[53]</sup> 采用该法制备的具有穿刺功能的全固态复合 pH 传感器内阻低、响应较快、重现性较好, 可直接测量固体、半固体及糊状物内部和表面的 pH.

热氧化法制备的电极膜层为干膜, 使用之前均需要预处理以使电极表面尽快处于平衡状态, 常用的方法就是浸泡在去离子水中.

### 3 IrO<sub>x</sub> pH 电极存在的不足及可能解决方法

虽然 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极是目前金属/金属氧化物电极中稳定性、重现性、响应灵敏度较好的 pH 电极, 但是与精密测量的目标相比, 仍然存在一定的不足.

首先, 电极产生的陈化效应以及电位漂移的影响, 使得 IrO<sub>x</sub> pH 电极缺乏稳定性. 不同制备工艺所得的电极表面氧化物的存在形式和水合状态不同, 工作原理也差别较大, 再加上电极内部组织成分、元素价态、微观结构等不易控制, 使得 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极的重现性较差, 不同的研究者即使采用同一制备工艺也很难获得相同的响应数据. Ir 金属丝在熔融碳酸盐中氧化制备的 pH 电极响应性能较好, 但是依然存在陈化效应所导致的电极稳定性、重现性等较差的问题, 所以有必要进一步开展多方面的工作, 如陈化效应对电极响应性能的影响, 电极响应行为与电极表面氧化物的存在形式和水合状态的关系, 以及响应速度、响应灵敏度的影响也有待进一步研究. 而这些深入的探索都将为优化制备工艺, 制备高性能的 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极提供理论依据.

其次, Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极对 pH 的响应机理仍然存在分歧, 电极/溶液界面的研究也不够系统. IrO<sub>x</sub> pH 电极对 H<sup>+</sup> 响应是复杂的微观过程, 电极与水溶液接触, 存在水合作用, 发生表面的水解以及质子、其他阴阳离子的吸附与交换. 在此过程中, 会形成多种水合状态的氧化物, 而水合作用的大小和多少都难以定量去描述, 从而使得电极对 H<sup>+</sup> 响应的具体历程、控制电极电势的主反应过程都很难确定. 如电化学生长法制备的电极, 为超能斯特响应, 对此现象难以判断在电极响应过程中, 每一个电子参与的 H<sup>+</sup> 反应中, 来源于外部溶液的占多少, 来源于电极表面水合作用下自身产生的 H<sup>+</sup> 占多少. 为此, 需要运用多种分析

测试手段,如 SEM 观察电极表面形貌(致密程度、颗粒均匀性等)及膜厚;XPS(X 射线光电子能谱)分析氧化膜的结合能及价态组成;循环伏安法研究电极表面积与响应速度关系;EIS(电化学阻抗谱)用于电极响应的动力学方面的研究等,再结合热力学数据完善电极响应机理的研究。

此外,虽然 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极对 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等一价、二价金属阳离子以及 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 等阴离子具有良好的选择性,但是 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 氧化还原性离子有很大的干扰性,使电极偏离能斯特响应,降低氧化/还原物质对电极响应性能的干扰也是亟需解决的难题。

#### 4 结语

Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极作为一种全固态结构的金属/金属氧化物电极,具有较好的刚性和韧性,且体积小、维护简便、耐化学腐蚀性强,特别适用于高温高压等极端环境,如海底热泉、石油化工、冶金等。利用电极的微型化,金属/金属氧化物电极在腐蚀原位测量中也引起了广泛关注。另外,由于金属氧化物电极具有不易破碎的良好力学性能,其在生命科学领域也已经展开了相关的研究。但是由于金属氧化物电极在水溶液中容易产生电位漂移,影响了电极的响应性能,因此提高电极的稳定性、重现性、响应灵敏度、选择性等是 Ir/IrO<sub>x</sub> pH 电极能够广泛使用的关键。这就要求开展更为深入的研究,如陈化效应引起的电位漂移、氧化还原物质的干扰、响应速度与响应灵敏度的影响因素、响应行为与制备工艺的关系、电极热力学、动力学方面的研究等。另外,利用纳米技术制备金属/金属氧化物电极,并研究纳米氧化物的 H<sup>+</sup> 选择性响应也具有一定的意义。

#### 参 考 文 献

- [1] Ding K, Seyfried W E. Direct pH measurement of NaCl-bearing fluid with an *in situ* sensor at 400 °C and 40 megapascals[J]. *Science*, 1996, 272 (5268): 1634-1636
- [2] Mesmer R E, Baes C F, Sweeton F H. Acidity measurements at elevated temperatures. IV. Apparent dissociation product of water in 1 m potassium chloride up to 292. deg[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74 (9): 1937-1942
- [3] Mesmer R E, Holmes H F. pH, definition and measurement at high-temperatures[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1992, 21 (8): 725-744
- [4] Macdonal D D, Owen D. Transport numbers for hydrochloric-acid at elevated-temperatures[J]. *Canadian Journal of Chemistry Revue Canadienne De Chimie*, 1973, 51 (16): 2747-2749
- [5] Le Bris N, Sarradin P M, Pennec S. A new deep-sea probe for *in situ* pH measurement in the environment of hydrothermal vent biological communities[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2001, 48 (8): 1941-1951
- [6] Le Bris N, Govenar B, Le Gall C, et al. Variability of physico-chemical conditions in 9°50'N EPR diffuse flow vent habitats[J]. *Marine Chemistry*, 2006, 98 (2): 167-182
- [7] Niedrach L W. A New Membrane-type pH sensor for use in high temperature-high pressure water[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1980, 127 (10): 2122-2130
- [8] Macdonald D D, Hettiarachchi S, Song H, et al. Measurement of pH in subcritical and supercritical aqueous systems[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1992, 21 (8): 849-881
- [9] Macdonald D D, Hettiarachchi S, Lenhart S J. The thermodynamic viability of yttria-stabilized zirconia pH sensors for high-temperature aqueous-solutions[J]. *Journal of Solution Chemistry*, 1988, 17 (8): 719-732
- [10] Ding K, Seyfried W E, Zhang Z, et al. The *in situ* pH of hydrothermal fluids at mid-ocean ridges[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237 (1/2): 167-174
- [11] Ding K, Seyfried W E. *In situ* measurement of pH and dissolved H<sub>2</sub> in mid-ocean ridge hydrothermal fluids at elevated temperatures and pressures[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (2): 601-622
- [12] Fog A, Buck R P. Electronic semiconducting oxides as pH sensors[J]. *Sensors and Actuators*, 1984, 5 (2): 137-146
- [13] Perley G A, Wyncote P, Godshalk J B, et al. Cells for pH Measurements[P]. US patent 2,1947:416 949
- [14] Dobson J V, Snodin P R, Thirsk H R. EMF measurements of cells employing metal-metal oxide electrodes in aqueous chloride and sulphate electrolytes at temperatures between 25—250 °C[J]. *Electrochimica Acta*, 1976, 21 (7): 527-533
- [15] Lauks I, Yuen M, Dietz T. Electrically free-standing IrO<sub>ix</sub> thin film electrodes for high temperature, corrosive environment pH sensing[J]. *Sensors and Actuators*, 1983, 4: 375-379
- [16] Katsube T, Lauks I R, van der Spiegel J, et al. High temperature and high pressure pH sensors with sputtered iridium oxide films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics Supplement*, 1983, 22: 469-472
- [17] Hitchman M L, Ramanathan S. Potentiometric determination of proton activities in solutions containing hydrofluoric acid using thermally oxidized iridium electrodes[J]. *The Analyst*, 1991, 116 (11): 1131-1133
- [18] Pickup P G, Birss V I. The electrochemistry of iridium oxide-films in some nonaqueous solvents[J]. *Journal of the Electrochemical*

- Society, 1988, 135 (1): 41-45
- [19] Yao S, Wang M, Madou M. A pH electrode based on melt-oxidized iridium oxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148 (4): H29-H36
- [20] Burke L D, Mulcahy J K, Whelan D P. Preparation of an oxidized iridium electrode and the variation of its potential with pH[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 163 (1): 117-128
- [21] 阎鑫, 张秋禹, 卢锦花, 等. 铱金属及其氧化物薄膜的制备与应用研究进展[J]. 稀有金属, 2004 (4): 756-761
- [22] Burke L D, Whelan D. A voltammetric investigation of the charge storage reactions of hydrous iridium oxide layers[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 162 (1): 121-141
- [23] Olthuis W, Robben M A M, Bergveld P, et al. pH sensor properties of electrochemically grown iridium oxide[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 1990, 2 (4): 247-256
- [24] Hitchman M L, Ramanathan S. Evaluation of iridium oxide electrodes formed by potential cycling as pH probes[J]. The Analyst, 1988, 113 (1): 35
- [25] Song I, Fink K, Payer J H. Metal oxide metal pH sensor: Effect of anions on pH measurements[J]. Corrosion, 1998, 54 (1): 13-19
- [26] Yamanaka K. Anodically electrodeposited iridium oxide-films (AEIROF) from alkaline-solutions for electrochromic display devices[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 1989, 28 (4): 632-637
- [27] Marzouk S A, Ufer S, Buck R P, et al. Electrodeposited iridium oxide pH electrode for measurement of extracellular myocardial acidosis during acute ischemia[J]. Analytical Chemistry, 1998, 70 (23): 5054-5061
- [28] 林昌健, 骆静利. 扫描复合微 pH 电极原位测量局部腐蚀体系 pH 分布图象[J]. 电化学, 1996, 2 (4): 372-377
- [29] Thanawala S, Georgiev D G, Baird R J, et al. Characterization of iridium oxide thin films deposited by pulsed-direct-current reactive sputtering[J]. Thin Solid Films, 2007, 515 (18): 7059-7065
- [30] Kelly P, Hall R, O'Brien J, et al. Substrate effects during mid-frequency pulsed DC biasing[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142: 635-641
- [31] Negi S, Bhandari R, Rieth L, et al. Effect of sputtering pressure on pulsed-DC sputtered iridium oxide films[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 137 (1): 370-378
- [32] Katsube T, Lauks I, Zemel J. pH-sensitive sputtered iridium oxide films[J]. Sensors and Actuators, 1982, 2: 399-410
- [33] Kreider K G, Tarlov M J, Cline J P. Sputtered thin-film pH electrodes of platinum, palladium, ruthenium, and iridium oxides[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, 28 (3): 167-172
- [34] Ardizzone S, Carugati A, Trasatti S. Properties of thermally prepared iridium dioxide electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981, 126 (1/3): 287-292
- [35] Galizzioli D, Tantardini F, Trasatti S. Ruthenium dioxide: A new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1974, 4 (1): 57-67
- [36] Kinoshita K, Madou M J. Electrochemical measurements on Pt, Ir, and Ti oxides as pH probes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131 (5): 1089-1094
- [37] Bestaoui N, Prouzet E, Deniard P, et al. Structural and analytical characterization of an iridium oxide thin-layer [J]. Thin Solid Films, 1993, 235 (1/2): 35-42
- [38] Wang M, Yao S, Madou M. A long-term stable iridium oxide pH electrode [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2002, 81 (2/3): 313-315
- [39] Chen D C, Zhen J S, Fu C Y. Preparation of Ir/IrO<sub>x</sub> pH electrode based on melt-oxidation and its response mechanism investigation [J]. Transactions Nonferrous Metals, 2003, 13 (6): 1459-1464
- [40] Augustynski J, Koudelka M, Sanchez J, et al. ESCA study of the state of iridium and oxygen in electrochemically and thermally formed iridium oxide films [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 160 (1): 233-248
- [41] 黄若双, 胡融刚, 杜荣归, 等. IrO<sub>2</sub>-pH 微电极的研制及钢筋/混凝土界面 pH 的测量 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14 (5): 305-308
- [42] Shao M H, Huang R S, Hu R G, et al. Fabrication of composite scanning micro pH electrode and its application in localized corrosion [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2002, 18 (10): 934-937
- [43] 杜荣归, 黄若双, 胡融刚, 等. 埋置式复合探针原位测定钢筋/混凝土界面氯离子和 pH 值 [J]. 分析化学, 2005, 33 (1): 29-32
- [44] 叶瑛, 邬黛黛, 黄霞, 等. 固态 pH 探测电极的制备及其性能表征 [J]. 传感技术学报, 2003, 16 (4): 487-490
- [45] 叶瑛, 陈鹰, 杨灿军, 等. 适用于深海热液环境的全固态电化学传感器的研究进展 [J]. 自然科学进展, 2004, 14 (2): 141-144
- [46] 黄霞, 邬黛黛, 杨灿军, 等. 海底 pH 的原位探测镀 Nafion 膜的 Ir/IrO<sub>2</sub> 电极 [J]. 传感技术学报, 2006, 19 (6): 2505-2508
- [47] Pan Y, Seyfried W E. Experimental and theoretical constraints on pH measurements with an iridium oxide electrode in aqueous fluids from 25 to 175 °C and 25 MPa [J]. Journal of solution chemistry, 2008, 37 (8): 1051-1062
- [48] 潘依雯, 叶瑛, 韩沉花. 用于深海极端环境下的 pH 电极制备方法改进 [J]. 海洋学报, 2010 (2): 73-79
- [49] Chen Y, Ye Y, Yang C J. Integration of real-time chemical sensors for deep sea research [J]. China Ocean Engineering, 2005, 19 (1): 129-137
- [50] Macur R A. Iridium-iridium oxide electrode for measuring pH of blood and other fluids [P]. US patent 3 726 777, 1973
- [51] Papeschi G, Bordini S, Carla M, et al. An iridium-iridium oxide electrode for *in vivo* monitoring of blood pH changes [J]. Journal of Medical Engineering & Technology, 1981, 5 (2): 86-88
- [52] 范宏斌. 金属铱/氧化铱 pH 电极的研制 [J]. 化学传感器, 1996, 16 (2): 99-102
- [53] 杜宝中, 李向阳, 薛力, 等. 全固态复合 Ir/IrO<sub>x</sub>-pH 传感器的研制及应用 [J]. 分析科学学报, 2007, 23 (5): 567-570