

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра электрохимии

ВРАЩАЮЩИЙСЯ ДИСКОВЫЙ ЭЛЕКТРОД

Методическое пособие для спецпрактикума по электрохимии

Составитель:
Филимоненков И.С.

Москва 2019

Содержание

Введение	3
Экспериментальная установка для проведения измерений методом ВДЭ	5
Подготовка к электрохимическим измерениям	6
Порядок работы на установке с ВДЭ и регистрация электрохимических данных	8
Варианты задач	12
Задача 1. Определение коэффициентов диффузии электроактивных частиц	12
<i>Варианты I-II. Восстановление гексацианоферрата(III) калия и окисление гексацианоферрата(II) калия</i>	<i>12</i>
<i>Представление результатов работы</i>	<i>13</i>
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>13</i>
Вариант III. Катодное выделение водорода	14
<i>Представление результатов работы</i>	<i>15</i>
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>16</i>
Задача 2. Определение общего числа электронов, переносимых в ходе электрохимической реакции	16
<i>Вариант I. Восстановление кислорода на пиролитическом углеводе</i>	<i>16</i>
<i>Представление результатов работы</i>	<i>17</i>
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>18</i>
<i>Вариант II. Восстановление кислорода на серебре</i>	<i>18</i>
<i>Представление результатов работы</i>	<i>19</i>
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>19</i>
<i>Вариант III. Восстановление меди(II)</i>	<i>19</i>
<i>Представление результатов работы</i>	<i>20</i>
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>21</i>
Задача 3. Определение концентрации электроактивных частиц	21
<i>Вариант I. Окисление и восстановление пероксида водорода</i>	<i>21</i>
<i>Представление результатов работы</i>	<i>22</i>
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	<i>23</i>
Литература	24

Введение

Любая электрохимическая реакция $Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$ в простейшем случае состоит, как минимум, из трёх последовательных стадий: (1) подвода реагирующего вещества из объёма раствора к поверхности электрода, (2) собственно электрохимического превращения этого вещества на электроде и (3) отвода продукта реакции от электрода в объём раствора. Стадии (1) и (3) называют *стадиями массопереноса*, а стадию (2) – *стадией переноса заряда*. Общая скорость i (в единицах тока) электрохимической реакции, таким образом, будет определяться самой медленной из перечисленных стадий. Если самой медленной является стадия (2), то говорят, что электрохимическая реакция протекает в *кинетическом режиме*, и её скорость i_k зависит от потенциала электрода. Если самой медленной является стадия (1), то говорят, что электрохимическая реакция протекает в *диффузионном режиме*, и её скорость i_d определяется скоростью массопереноса. Если же скорости переноса заряда и массопереноса сопоставимы между собой, то говорят, что электрохимическая реакция протекает в *режиме смешанной кинетики*, и для её скорости справедливо выражение

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}. \quad (1)$$

Одним из широко используемых в электрохимии методов для исследования электрохимических реакций является метод *вращающегося дискового электрода* (ВДЭ). В этом методе в качестве рабочего электрода используют плоский диск, вмонтированный в изолирующую оболочку и соединённый через токоотвод с внешним источником тока (рис. 1). Диск с оболочкой приводится во вращение вокруг своей оси при помощи электромотора, при этом рабочий раствор непрерывно снизу поступает к центру диска и отбрасывается к его краям. При ламинарном течении рабочего раствора вблизи диска образуется диффузионный слой равномерной толщины, обуславливающий важное свойство ВДЭ – *равнодоступность его поверхности в диффузионном отношении*, вследствие чего вблизи любой точки диска устанавливается одинаковая концентрация реагента и, соответственно, одинаковый ток. В методе ВДЭ мас-

соперенос реагентов и продуктов реакции осуществляется по механизму молекулярной диффузии с принудительной конвекцией (*конвективная диффузия*), возникающей от вращения электрода. Миграцию диффундирующих частиц в электрическом поле ВДЭ принудительно подавляют использованием высокой концентрации фонового электролита. В таком случае теория конвективной диффузии, развитая В.Г. Левичем, даёт аналитическое выражение для диффузионного тока на вращающийся дисковый электрод (в А):

$$i_d^{\text{ВДЭ}} = \pm 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(c^0 - c^s), \quad (2)$$

где n – общее число переносимых в реакции электронов, F – постоянная Фарадея ($F \approx 96485.33$ Кл моль⁻¹), A – геометрическая площадь дискового электрода

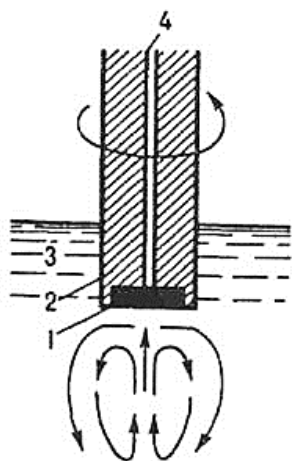


Рис. 1. Устройство ВДЭ: 1 – диск; 2 – изолирующая оболочка; 3 – раствор; 4 – токоподводящая ось.

(в см²), D – коэффициент диффузии реагирующего вещества (в см² с⁻¹), ν – кинематическая вязкость раствора (в см² с⁻¹), ω – циклическая частота вращения диска ($\omega = 2\pi f$ рад с⁻¹, где f – частота его вращения в герцах), c^0 и c^s – концентрации реагирующего вещества в объёме раствора и у поверхности диска соответственно (в моль см⁻³), а знак «+» или «-» в уравнении (2) зависит от направления протекания электрохимической реакции $Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$. В данной работе предлагается считать отрицательным катодный ток (ток восстановления Ox в Red) и положительным анодный ток (ток окисления Red в Ox). Такой выбор является условным.

С ростом поляризации дискового электрода (т.е. при потенциалах диска, значительно удалённых от равновесного потенциала рассматриваемой системы $E_{Ox/Red}$) c^s падает до нуля, и диффузионный ток (2) достигает своего предельного значения $i_{d,lim}^{\text{ВДЭ}}$:

$$i_{d,lim}^{\text{ВДЭ}} = \lim_{c^s \rightarrow 0} i_d^{\text{ВДЭ}} = \pm 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^0. \quad (3)$$

Наличие строгого решения диффузионной задачи для ВДЭ, стационарный режим работы и простота в использовании делают дисковый электрод уникальным инструментом, позволяющим определять с хорошей точностью

кинетические и гидродинамические параметры электрохимических реакций и систем, а также проводить количественный анализ растворов.

Кроме того, метод ВДЭ позволяет определять природу лимитирующей стадии электрохимических реакций. Объединив уравнения (1) и (3), получим выражение для измеряемого тока i электрохимической реакции:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c^0} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}, \quad (4)$$

где $B = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c^0$ – константа (размерности параметров приведены выше). По характеру зависимости i^{-1} от $\omega^{-1/2}$ при фиксированном потенциале легко определить режим протекания электрохимической реакции: если i^{-1} линейно зависит от $\omega^{-1/2}$ и график такой зависимости проходит через начало координат, то реакция протекает в диффузионном режиме, а если i^{-1} не зависит от $\omega^{-1/2}$, то реакция протекает в кинетическом режиме. Если же i^{-1} линейно зависит от $\omega^{-1/2}$, но график такой зависимости проходит выше начала координат, то реакция протекает в режиме смешанной кинетики. По отсечке зависимости i^{-1} от $\omega^{-1/2}$ на ось ординат (i_k^{-1}) можно определить скорость собственно электрохимической стадии, а по наклону (B^{-1}) – один из параметров, составляющих эту константу (число переносимых в реакции электронов, коэффициент диффузии реагирующей частицы, её объёмную концентрацию в растворе или кинематическую вязкость этого раствора), если остальные параметры известны.

Экспериментальная установка для проведения измерений методом ВДЭ

В данной работе предлагается выполнять измерения методом ВДЭ на установке «Модуль ЕМ-04» научно-технической фирмы «Вольта». На передней панели установки располагаются кнопки управления частотой вращения дискового электрода (рис. 2). На задней панели располагаются токоотводы и тумблер включения установки в бытовую электросеть (рис. 3).

Под электромотором установки при помощи особого крепления фиксируется стандартная трёхэлектродная ячейка с неразделёнными пространствами.

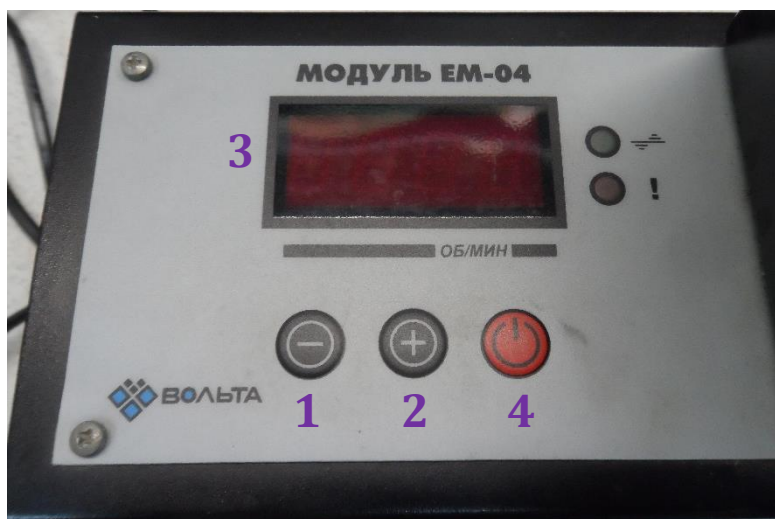


Рис. 2. Передняя панель установки с ВДЭ. Кнопками 1 и 2 устанавливают требуемую частоту вращения электрода, которая высвечивается на дисплее 3. Кнопка 4 запускает и останавливает вращение электрода.



Рис. 3. Задняя панель установки с ВДЭ. Тумблером 1 включают установку в сеть, токоотвод 2 служит для заземления установки.

В качестве ВДЭ предлагается использовать стеклоуглеродный дисковый электрод (диаметр диска 3 мм), вмонтированный в те-

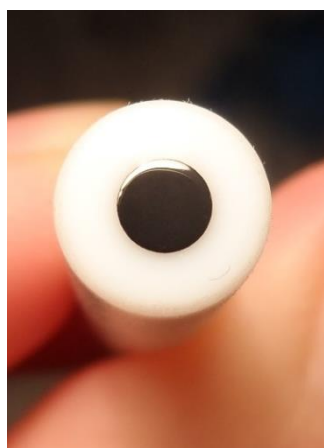


Рис. 4. Внешний вид стеклоуглеродного дискового электрода.

флоновую оболочку (рис. 4). На противоположной стороне электрода имеется металлическая токосъёмная резьба, при помощи которой электрод вручную прикручивают к ведущей оси электромотора.

Для выполнения электрохимических измерений в данной работе предлагается использовать потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT100, управляемый из-под стандартного программного обеспечения GPES v. 4.9 (Eco Chemie B.V.).

Подготовка к электрохимическим измерениям

Внимание! На все манипуляции при выполнении задач спецпрактикума распространяются базовые правила техники безопасности. Работа с концентрированными кислотами, щелочами и сильными окислителями проводится только под тягой и обязательно в защитных очках, халате и перчатках.

Перед тем, как приступить к выполнению задач спецпрактикума, необходимо подготовить мерную посуду, электрохимическую ячейку и электроды. Всю посуду и стеклянные части ячейки тщательно вымывают тёплой концентрированной серной кислотой. В случае особо сильных загрязнений посуды используют подогретую царскую водку¹ или кислоту Каро² при комнатной температуре. После этого посуду и каждую часть ячейки тщательно промывают большим количеством холодной водопроводной воды, затем деионизированной водой, и, наконец, несколько раз дважды деионизированной водой. Во избежание загрязнений к вымытым частям ячейки и посуды ничем не прикасаются. Допускается класть вымытые части ячейки на стеклянную чашку Петри, вымытую заранее одним из описанных выше способов.

Рабочий электрод (стеклоуглеродный ВДЭ) перед измерениями можно осторожно отполировать. Данную операцию проводят вручную на специальном полировальном листе, на который помещают кашицу из дисперсного оксида алюминия и воды. Дисковый электрод погружают в эту кашицу, прижимают к полировальному листу и полируют 10-30 секунд по такой траектории, чтобы векторная сумма всех направлений равнялась нулю. Затем электрод промывают деионизированной водой и протирают спиртом.

В качестве вспомогательного электрода используют платиновую пластину с площадью, существенно превышающей площадь рабочего электрода (1.5-2 см²). Для очистки от загрязнений платиновый электрод помещают на 5-15 секунд в горячую царскую водку и затем тщательно ополаскивают водой, как описано выше.

В качестве электродов сравнения используют насыщенный хлорсеребряный электрод для измерений в кислых и нейтральных средах, и оксидно-ртутный электрод для измерений в сильнощелочных средах.

Все растворы готовят на дважды деионизированной воде (с удельным сопротивлением ~ 18.2 М Ω см). Деаэрирование растворов проводят инертным газом (аргоном или азотом) высокой чистоты не менее 30-60 минут.

¹ Смесь конц. HNO_3 и HCl в соотношении 1:3 по объёму.

² Смесь конц. H_2SO_4 и 30% H_2O_2 в соотношении 1:1 по объёму. Для подавления саморазогрева смешение проводят прикапыванием кислоты к H_2O_2 при постоянном перемешивании и охлаждении смеси в бане со льдом или с холодной водой.

Порядок работы на установке с ВДЭ и регистрация электрохимических данных

Перед регистрацией электрохимических данных выполняют следующие шаги:

1. Подготовленный дисковый электрод вручную прикручивают к ведущей оси электромотора установки «Модуль ЕМ-04» НТФ «Вольта».

2. Вымытую электрохимическую ячейку заполняют исследуемым раствором так, чтобы дисковый электрод погружался в раствор на глубину ~ 0.5 см. *Прим.: если ячейка не успела высохнуть после мытья, её следует предварительно сполоснуть заполняемым раствором.*

3. Закрепляют электрохимическую ячейку под электромотором установки «Модуль ЕМ-04» НТФ «Вольта» с помощью специального крепления.

4. В отверстия над ячейкой помещают вспомогательный электрод, электрод сравнения (или капилляр Луггина, если электрод сравнения используется в отдельном сосуде), трубки ввода и вывода деаэрирующего инертного газа. Кончик электрода сравнения или капилляра Луггина следует располагать сбоку от плоскости диска, чтобы не нарушать профиль конвекции раствора, необходимый для работы ВДЭ.

5. Включают потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT100 и компьютер. На компьютере запускают программное обеспечение GPES v. 4.9 для управления потенциостатом-гальваностатом.

6. При помощи электрических зажимов соединяют потенциостат-гальваностат с тремя электродами ячейки. Токоотвод заземления 2 (рис. 3) установки «Модуль ЕМ-04» НТФ «Вольта» соединяют с соответствующим гнездом заземления потенциостата-гальваностата.

7. Включают установку «Модуль ЕМ-04» НТФ «Вольта» в сеть, тумблер 1 (рис. 3) переключают в положение «верх». Кнопками 1 и 2 (рис. 2) устанавливают требуемую частоту вращения электрода, кнопкой 4 запускают (и останавливают) вращение. Следует выждать несколько секунд, чтобы частота вращения электрода стала стационарной.

В задачах данной работы потребуются два режима электрохимических измерений – режим циклической вольтамперометрии и режим хроноамперометрии. В первом режиме регистрируют циклические зависимости тока от потенциала – циклические вольтамперограммы (ЦВА), во втором режиме регистрируют зависимости тока от времени при постоянном потенциале – хроноамперограммы. Обработку электрохимических данных проводят с помощью любого доступного программного обеспечения (например, OriginPro 2016 или GPES v. 4.9).

Работа в режиме циклической вольтамперометрии

1. Для запуска режима циклической вольтамперометрии в главном окне программы GPES v. 4.9 переходят по вкладкам *Method > Cyclic voltammetry (staircase) > Normal*. Появится окно управления процедурой с двумя вкладками (рис. 5).

2. На вкладке 1 задают требуемые значения:

- количества циклов (*number of scans*)
- потенциала, от которого начнётся регистрация ЦВА (*start potential*)
- потенциалов, в интервале между которыми будет происходить регистрация ЦВА (*first vertex potential* и *second vertex potential*)
- скорости развёртки потенциала (*scan rate*).

Остальные значения оставляют такими, как показано на рис. 5.

3. На вкладке 2 задают путь и имя файла, под которым будет сохраняться на компьютере очередная вольтамперограмма (*direct output filename*). Все галочки на этой вкладке должны быть сняты.

4. После этого в главном окне программы GPES v. 4.9 нажимают кнопку *Start*, запускающую регистрацию ЦВА. В окне *Data presentation* отображается регистрирующаяся вольтамперограмма. По окончании измерений ЦВА автоматически сохраняется в директории, указанной в п. 3.

5. Для регистрации новой вольтамперограммы выполняют указания, приведённые в пунктах 2-4.

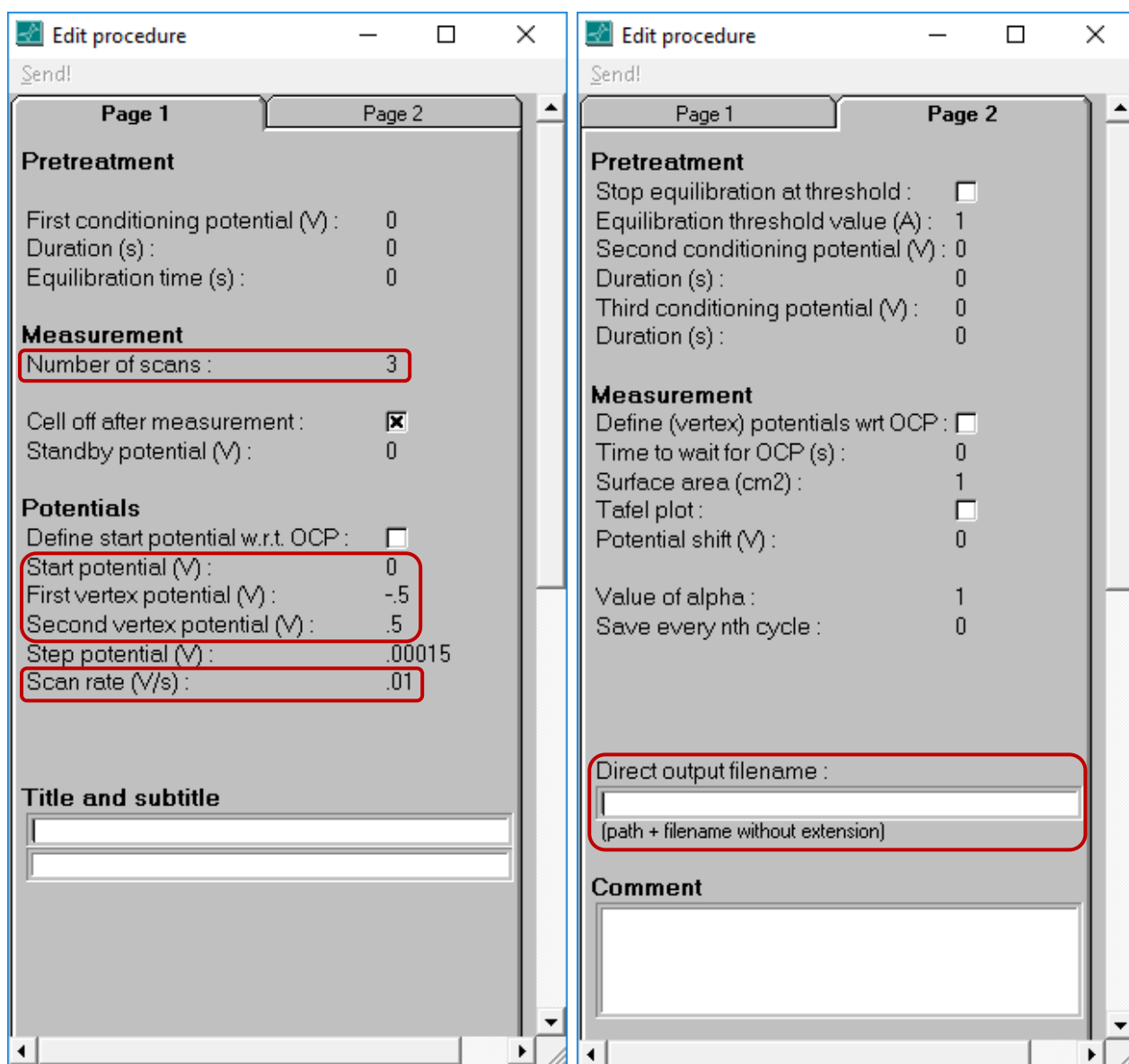


Рис. 5. Окно управления процедурой режима циклической вольтамперометрии программы GPES v. 4.9. Слева – вкладка 1, справа – вкладка 2.

Работа в режиме хроноамперометрии

1. Для запуска режима хроноамперометрии в главном окне программы GPES v. 4.9 переходят по вкладкам *Method > Chrono methods (interval time > .1 s) > Amperometry*. Появится окно управления процедурой с двумя вкладками (рис. 6).

2. На вкладке 1 задают количество ступеней потенциалов (*number of potential steps (1-10)*). В таблице **Potentials** задают значения этих потенциалов и время выдержки при этих потенциалах. Остальные значения оставляют такими, как показано на рис. 6.

3. На вкладке 2 задают путь и имя файла, под которым будет сохраняться на компьютере очередная хроноамперограмма (*direct output filename*). Все галочки на этой вкладке должны быть сняты.

4. После этого в главном окне программы GPES v. 4.9 нажимают кнопку *Start*, запускаящую регистрацию хроноамперограммы. В окне *Data presentation* отображается регистрирующаяся хроноамперограмма. По окончании измерений она автоматически сохраняется в директории, указанной в п. 3.

5. Для регистрации новой хроноамперограммы выполняют указания, приведённые в пунктах 2-4.

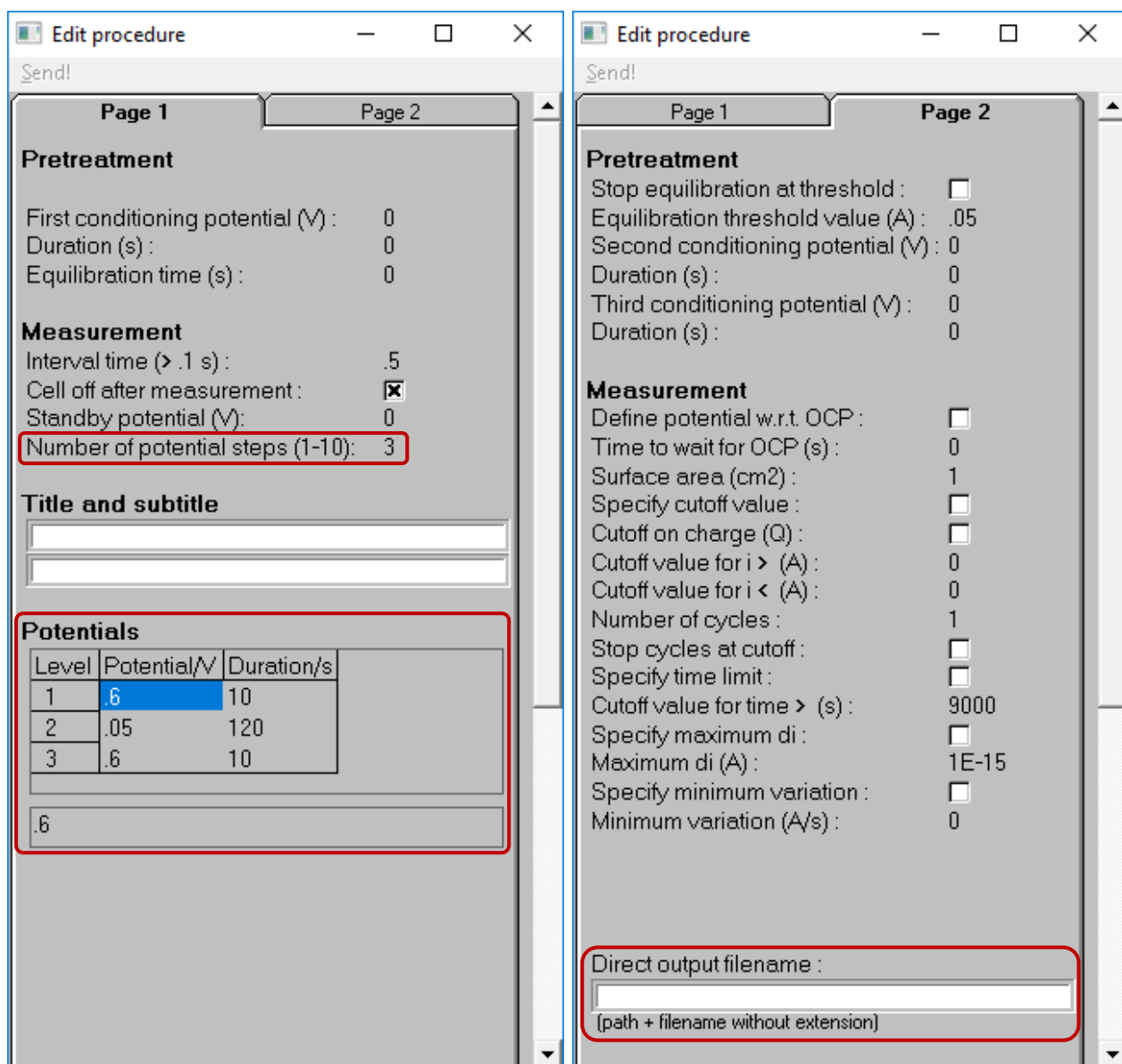


Рис. 6. Окно управления процедурой режима хроноамперометрии программы GPES v. 4.9. Слева – вкладка 1, справа – вкладка 2.

Задача 1. Определение коэффициентов диффузии электроактивных частиц

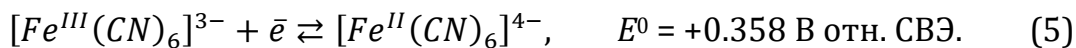
Варианты I-II. Восстановление гексацианоферрата(III) калия и окисление гексацианоферрата(II) калия

Рабочие электролиты: 1 М NaOH; 10 мМ K₃[Fe(CN)₆] + 20 мМ K₄[Fe(CN)₆] в 1 М NaOH.

Рабочий электрод: стеклоуглеродный ВДЭ.

Электрод сравнения: окисдно-ртутный, заполненный 1 М NaOH.

Катодное восстановление гексацианоферрат(III)-иона и анодное окисление гексацианоферрат(II)-иона происходит по следующей схеме:



Определение коэффициентов диффузии ионов $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ можно выполнить, измерив предельные диффузионные токи восстановления первого и окисления последнего на ВДЭ.

В первую очередь проводят измерения в свежеприготовленном растворе 10 мМ K₃[Fe(CN)₆] + 20 мМ K₄[Fe(CN)₆] в 1 М NaOH. Раствор следует оберегать от воздействия яркого света. По термометру фиксируют температуру воздуха в лаборатории. После деаэрирования раствора (30 мин) и подключения всех приборов регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов $[-0.1; +0.6 \text{ В}]$, начиная от потенциала разомкнутой цепи, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с⁻¹, и с частотами вращения рабочего электрода 0, 500, 700, 900, 1200, 1600 и 2000 об/мин. Если в катодной или анодной области предельный ток не достигается, то интервал потенциалов расширяют в соответствующую область до достижения предельного диффузионного тока.

Далее удаляют из ячейки раствор 10 мМ K₃[Fe(CN)₆] + 20 мМ K₄[Fe(CN)₆] и помещают фоновый 1 М раствор NaOH. После деаэрирования раствора (30 мин) регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) на неподвижном рабочем электроде в прежних условиях.

По завершении работы ячейку и её части разбирают и тщательно промывают водой.

Представление результатов работы

На графике 1 для каждой частоты вращения электрода (кроме нулевой) приводят ЦВА в растворе 10 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 20 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 1 М NaOH, из которых вычтена соответствующая ЦВА, полученная в фоновом растворе.

На графике 2 приводят зависимости обратного измеряемого тока от обратного корня из частоты вращения электрода при фиксированном потенциале. Для определения коэффициента диффузии иона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ или $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ потенциал выбирают в области катодного или анодного предельного диффузионного тока соответственно.

Используя величины наклонов зависимостей, приведённых на графике 2, и уравнение (4), рассчитывают коэффициент диффузии соответствующего иона. Для расчёта принимают кинематическую вязкость раствора равной $1.0556 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 25°C [7]. Если в день измерения температура воздуха в лаборатории заметно отличалась от 25°C, то значение вязкости пересчитывают на требуемую температуру, используя корреляционное соотношение, полученное в работе [7]. При расчёте погрешностей принимают $\varepsilon(i_{d, \text{lim}}) = 3\%$, $\Delta\omega = \pm 10$ об/мин, а погрешность концентрации каждого иона определяют, исходя из погрешностей аналитических весов и мерной колбы.

Полученные значения коэффициентов диффузии ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ сравнивают с литературными данными для такого же или близкого по составу раствора. Результаты сравнения представляют в виде таблицы:

№	Состав раствора		$t, ^\circ\text{C}$	$10^6 \cdot D_i, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$		Ссылка
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{z-}$	Фон		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	
1	10 мМ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 20 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1 М NaOH		$\dots \pm \dots$	$\dots \pm \dots$	Получено в данной работе
2						[7-12]
...	...	...	...	...	...	[...]

Вопросы для самоконтроля

1. Чем нужно руководствоваться при выборе концентрации фоновго электролита в методе ВДЭ?

2. Почему раствор гексацианоферрат-ионов, используемый в данной задаче, необходимо беречь от воздействия света и в чём состоит преимущество щелочной среды фона по сравнению с кислой?

3. Какие побочные электрохимические реакции возможны в данной системе и могут ли они мешать определению коэффициентов диффузии?

4. Почему фоновую ЦВА достаточно регистрировать на неподвижном электроде? В каком случае фоновую ЦВА придётся регистрировать для каждой используемой частоты вращения электрода?

5. Как и почему изменятся коэффициенты диффузии гексацианоферрат-ионов при уменьшении и увеличении концентрации фонового электролита?

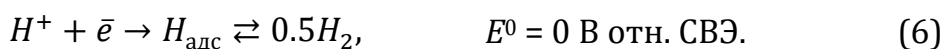
Вариант III. Катодное выделение водорода

Рабочие электролиты: 0.1 М KCl; 2 мМ HCl в 0.1 М KCl.

Рабочий электрод: стеклоуглеродный ВДЭ, модифицированный Au или Ag.

Электрод сравнения: насыщенный хлорсеребряный.

В основе катодного выделения водорода лежит следующая реакция:



Определение коэффициента диффузии иона водорода можно выполнить, измерив предельные диффузионные токи его восстановления.

Перед электрохимическими измерениями на стеклоуглеродный ВДЭ наносят каплю водного золя (или суспензии) золота или серебра и высушивают на воздухе. Капля должна полностью покрыть поверхность диска, а загрузка металла быть не слишком высокой (~30-100 мкг/см²_{гео}). Для более надёжной фиксации слоя металлических частиц на высушенную каплю можно нанести каплю водного раствора иономера Nafion и так же высушить на воздухе. Загрузка иономера должна быть в пределах ~1-3 мкг/см²_{гео}.

В первую очередь проводят измерения в растворе 2 мМ HCl в 0.1 М KCl. Точную концентрацию кислоты в растворе определяют накануне титриметрическим способом, либо используют раствор, приготовленный из готового фиксанала. По термометру фиксируют температуру воздуха в лаборатории. После деаэрирования раствора (60 мин) и подключения всех приборов регистрируют

несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов $[-0.6; +0.6 \text{ В}]$, начиная от потенциала разомкнутой цепи, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{-1} , и с частотами вращения рабочего электрода 0, 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 об/мин. Если в катодной области предельный ток не достигается, то интервал потенциалов расширяют в катодную область до достижения предельного диффузионного тока.

Далее удаляют из ячейки раствор 2 мМ HCl и помещают фоновый 0.1 М раствор KCl . После деаэрирования раствора (60 мин) регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) на неподвижном рабочем электроде в прежних условиях.

По завершении работы ячейку и её части разбирают и тщательно промывают водой.

Представление результатов работы

На графике 1 для каждой частоты вращения электрода (кроме нулевой) приводят ЦВА в растворе 2 мМ HCl в 0.1 М KCl , из которых вычтена соответствующая ЦВА, полученная в фоновом растворе.

На графике 2 приводят зависимость обратного измеряемого тока от обратного корня из частоты вращения электрода при фиксированном потенциале, выбранном в области предельного диффузионного тока.

Используя величину наклона зависимости, приведённой на графике 2, и уравнение (4), рассчитывают коэффициент диффузии иона водорода. Для расчёта принимают кинематическую вязкость раствора равной $0.01 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 25°C . Если в день измерения температура воздуха в лаборатории заметно отличалась от 25°C , то значение вязкости пересчитывают на требуемую температуру, используя справочные данные [13]. При расчёте погрешностей принимают $\varepsilon(i_{d,lim}) = 3\%$, $\Delta\omega = \pm 10 \text{ об/мин}$, а погрешность концентрации иона водорода определяют, исходя из результатов титрования или ампулы с фиксаналом.

Полученное значение коэффициента диффузии иона водорода сравнивают с литературными данными для такого же или близкого по составу раствора. Результаты сравнения представляют в виде таблицы:

№	Состав раствора		$t, ^\circ\text{C}$	$10^6 \cdot D_{H^+}, \text{см}^2 \text{с}^{-1}$	Ссылка
	H^+	Фон			
1	2 мМ HCl	0.1 М KCl		$\dots \pm \dots$	Получено в данной работе
2					[14]
...	...	...	...	...	[...]

Вопросы для самоконтроля

1. Чем нужно руководствоваться при выборе концентрации фоновое электролита в методе ВДЭ?
2. Какие побочные электрохимические реакции возможны в данной системе и могут ли они мешать определению коэффициентов диффузии?
3. Почему загрузка металла на ВДЭ не должна быть слишком высокой?

Задача 2. Определение общего числа электронов, переносимых в ходе электрохимической реакции

Вариант I. Восстановление кислорода на пиролитическом углероде

Рабочий электролит: 1 М NaOH.

Рабочий электрод: стеклоуглеродный ВДЭ, модифицированный пиролитическим углеродом.

Электрод сравнения: оксидно-ртутный, заполненный 1 М NaOH.

Катодное восстановление кислорода является сложным многостадийным процессом и в смысле стабильных конечных продуктов может приводить как к образованию пероксида водорода, так и к образованию воды:



Измеряя предельные диффузионные токи восстановления кислорода, можно определить общее число электронов, переносимых в ходе этой реакции и установить тем самым, по какому пути восстанавливается кислород: по пути образования H_2O_2 или H_2O .

Перед электрохимическими измерениями на стеклоуглеродный ВДЭ наносят каплю водной суспензии пиролитического углерода и высушивают на воздухе. Капля должна полностью покрыть поверхность диска, а загрузка угля быть не слишком высокой ($\sim 30\text{--}100 \text{ мкг/см}^2_{\text{гео}}$). Для более надёжной фиксации слоя частиц угля на высушенную каплю можно нанести каплю водного раствора иономера Na^+Nafion или AS-4 и так же высушить на воздухе. Загрузка иономера должна быть в пределах $\sim 1\text{--}3 \text{ мкг/см}^2_{\text{гео}}$.

В первую очередь проводят измерения в фоновом 1 М растворе NaOH. После деаэрирования раствора (30 мин) и подключения всех приборов регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) на неподвижном рабочем электроде в интервале потенциалов $[-0.9; +0.1 \text{ В}]$, начиная от $+0.1 \text{ В}$, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{-1} .

Далее через фоновый раствор в ячейке пропускают ток газообразного кислорода (30 мин). По термометру фиксируют температуру воздуха в лаборатории. Регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов $[-0.9; +0.1 \text{ В}]$, начиная от $+0.1 \text{ В}$, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{-1} , с частотами вращения рабочего электрода 0, 400, 600, 900, 1200, 1600 и 2000 об/мин.

Затем при каждой из этих частот вращения на этом же электроде регистрируют серию хроноамперограмм при $t = 30 \text{ с}$ и потенциале, выбранном в области предельного диффузионного тока.

По завершении работы ячейку и её части разбирают и тщательно промывают водой.

Представление результатов работы

На графике 1 для каждой частоты вращения электрода (кроме нулевой) приводят ЦВА в растворе O_2 -насыщ. 1 М NaOH, из которых вычтена соответствующая ЦВА, полученная в фоновом растворе.

На графике 2 приводят зависимость обратного измеряемого тока от обратного корня из частоты вращения электрода при фиксированном потенциале, выбранном в области предельного диффузионного тока.

На графике 3 для каждой частоты вращения электрода приводят хроноамперограммы в растворе O_2 -насыщ. 1 М NaOH, а на графике 4 приводят зависимость обратного измеряемого тока от обратного корня из частоты вращения электрода при $t = 30$ с.

Используя величины наклонов зависимостей, приведённых на графиках 2 и 4, и уравнение (4), определяют общее количество электронов, переносимых в реакции восстановления кислорода. Величины коэффициента диффузии кислорода, его концентрации и кинематической вязкости раствора находят, используя справочные данные [6]. При расчёте погрешностей принимают $\varepsilon(i_{d,lim}) = 3\%$ и $\Delta\omega = \pm 10$ об/мин.

Делают вывод об основном продукте реакции восстановления кислорода.

Вопросы для самоконтроля

1. Как в данной задаче изменится предельный диффузионный ток восстановления кислорода при уменьшении концентрации щёлочи на порядок?
2. Почему загрузка углерода на ВДЭ не должна быть слишком высокой?
3. Почему при обработке результатов в данной задаче из ЦВА, полученной в O_2 -насыщ. растворе, вычитают фоновую ЦВА, а из хроноамперограммы в O_2 -насыщ. растворе фоновую хроноамперограмму не вычитают?

Вариант II. Восстановление кислорода на серебре

Рабочий электролит: 1 М NaOH.

Рабочий электрод: стеклоуглеродный ВДЭ, промотированный серебром.

Электрод сравнения: окиснортутный, заполненный 1 М NaOH.

Задачи выполняется точно так же, как в варианте I «Восстановление кислорода на пиролитическом углероде». Единственное отличие состоит в том, что вместо угля на стеклоуглеродный ВДЭ наносят каплю водной дисперсии серебра.

Представление результатов работы

Выполняется точно так же, как в варианте I «Восстановление кислорода на пиролитическом углероде».

Вопросы для самоконтроля

1. Как в данной задаче изменится предельный диффузионный ток восстановления кислорода при уменьшении концентрации щёлочи на порядок?
2. Почему загрузка серебра на ВДЭ не должна быть слишком высокой?
3. Почему при обработке результатов в данной задаче из ЦВА, полученной в O_2 -насыщ. растворе, вычитают фоновую ЦВА, а из хроноамперограммы в O_2 -насыщ. растворе фоновую хроноамперограмму не вычитают?

Вариант III. Восстановление меди(II)

Рабочие электролиты: 1 М KCl; 1 мМ CuSO₄ в 1 М KCl.

Рабочий электрод: стеклоуглеродный ВДЭ.

Электрод сравнения: насыщенный хлорсеребряный.

При катодной поляризации ионы меди(II) могут быть восстановлены до ионов меди(I) или металлической меди:



Измеряя предельные диффузионные токи восстановления ионов меди, можно определить общее число электронов, переносимых в ходе этой реакции, и установить природу стабильного продукта, образующегося при восстановлении ионов меди(II).

В первую очередь проводят измерения в фоновом 1 М растворе KCl. После деаэрирования раствора (60 мин) и подключения всех приборов регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов $[-0.2; +0.5 \text{ В}]$, начиная от +0.5 В, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{-1} и с частотами вращения рабочего электрода 0, 500, 900, 1200, 1600 и 2000 об/мин.

Далее удаляют из ячейки фоновый раствор и помещают раствор 1 мМ CuSO_4 в 1 М KCl . По термометру фиксируют температуру воздуха в лаборатории. После деаэрирования раствора (60 мин) регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов $[-0.2; +0.5 \text{ В}]$, начиная от $+0.5 \text{ В}$, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{-1} , и с частотами вращения рабочего электрода 0, 500, 900, 1200, 1600 и 2000 об/мин. Затем регистрируют по одному циклу ЦВА в интервале потенциалов $[-0.7; +0.5 \text{ В}]$ в прежних условиях.

После этого удаляют из ячейки раствор CuSO_4 и снова помещают фоновый раствор 1 М KCl . После деаэрирования раствора (60 мин) регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов $[-0.7; +0.5 \text{ В}]$, начиная от $+0.5 \text{ В}$, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{-1} и с частотами вращения рабочего электрода 0, 500, 900, 1200, 1600 и 2000 об/мин.

По завершении работы ячейку и её части разбирают и тщательно промывают водой.

Представление результатов работы

На графиках 1-2 для каждой частоты вращения электрода (кроме нулевой) приводят обе серии ЦВА в растворе 1 мМ CuSO_4 в 1 М KCl , из которых вычтена соответствующая ЦВА, полученная в фоновом растворе.

На графике 3 приводят зависимости обратного измеряемого тока от обратного корня из частоты вращения электрода при фиксированных потенциалах, выбранных в областях предельных диффузионных токов.

Используя величины наклонов зависимостей, приведённых на графике 3, и уравнение (4), определяют общее количество электронов, переносимых в реакции восстановления ионов меди(II) при выбранных потенциалах. Величины коэффициентов диффузии ионов меди находят, используя данные [15]. Значение кинематической вязкости раствора принимают равным $9.5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [13]. При расчёте погрешностей принимают $\varepsilon(i_{d,lim}) = 3\%$ и $\Delta\omega = \pm 10 \text{ об/мин}$.

Делают вывод об природе стабильного продукта в реакции восстановления меди(II).

Вопросы для самоконтроля

1. Как и почему изменится вид поляризационной кривой восстановления Cu(II) , если в данной задаче вместо KCl использовать K_2SO_4 ?
2. С какой проблемой можно столкнуться, если при выполнении данной задачи использовать большие концентрации сульфата меди или большие частоты вращения электрода?
3. Какие побочные реакции возможны в данной системе?

Задача 3. Определение концентрации электроактивных частиц

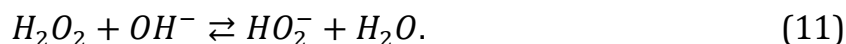
Вариант I. Окисление и восстановление пероксида водорода

Рабочие электролиты: 1 М NaOH; ~100 мМ H_2O_2 в 1 М NaOH.

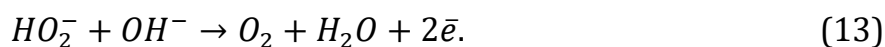
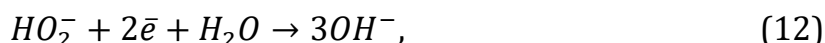
Рабочий электрод: стеклоуглеродный ВДЭ, модифицированный Pt/C

Электрод сравнения: окисдно-ртутный, заполненный 1 М NaOH.

В щелочной среде пероксид водорода частично депротонируется с образованием гидропероксид-иона:



Последний может быть подвергнут как катодному восстановлению, так и анодному окислению:



Измеряя предельные диффузионные токи окисления или восстановления гидропероксид-иона, можно попытаться оценить его концентрацию в анализируемом растворе.

Перед электрохимическими измерениями на стеклоуглеродный ВДЭ наносят каплю водной суспензии Pt на угле и высушивают на воздухе. Капля должна полностью покрыть поверхность диска, а загрузка Pt и угля быть не слишком высокой (~30-100 мкг/см²_{гео}). Для более надёжной фиксации слоя частиц Pt и угля на высушенную каплю можно нанести каплю водного раствора

иономера Na⁺Nafion или AS-4 и так же высушить на воздухе. Загрузка иономера должна быть в пределах ~1-3 мкг/см²_{гео}.

В первую очередь проводят измерения в фоновом 1 М растворе NaOH. После деаэрирования раствора (60 мин) и подключения всех приборов регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) на неподвижном рабочем электроде в интервале потенциалов [–0.5; +0.5 В], начиная от потенциала разомкнутой цепи, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{–1}.

Далее удаляют из ячейки фоновый раствор и помещают раствор ~100 мМ H₂O₂ в 1 М NaOH. В отдельном эксперименте определяют независимым способом (например, титриметрическим) точную концентрацию пероксида водорода в растворе. По термометру фиксируют температуру воздуха в лаборатории. После деаэрирования раствора (60 мин) регистрируют несколько циклов ЦВА (до получения стабильной кривой) в интервале потенциалов [–0.5; +0.5 В], начиная от потенциала разомкнутой цепи, со скоростью развёртки потенциала 10 мВ с^{–1}, с частотами вращения рабочего электрода 0, 500, 700, 900, 1200, 1600 и 2000 об/мин и убеждаются в достижении предельных диффузионных токов.

Затем при каждой из этих частот вращения на этом же электроде регистрируют две серии хроноамперограмм при $t = 30$ с и потенциалах, выбранных в областях катодных и анодных предельных диффузионных токов для восстановления и окисления гидропероксид-иона соответственно.

По завершении работы ячейку и её части разбирают и тщательно промывают водой.

Представление результатов работы

На графиках 1-2 для каждой частоты вращения электрода приводят обе серии хроноамперограмм в растворе ~100 мМ H₂O₂ в 1 М NaOH, соответствующих восстановлению и окислению гидропероксид-иона.

На графиках 3-4 приводят зависимости обратного измеряемого тока от обратного корня из частоты вращения электрода при $t = 30$ с для каждой из серий хроноамперограмм.

Используя величины наклонов зависимостей, приведённых на графиках 3 и 4, и уравнение (4), рассчитывают концентрацию гидропероксид-иона. Для расчёта используют значение кинематической вязкости раствора, равное $0.011 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, и коэффициента диффузии гидропероксид-иона, равное $0.8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [16]. При расчёте погрешностей принимают $\varepsilon(i_{d,lim}) = 3\%$ и $\Delta\omega = \pm 10 \text{ об/мин}$.

Сравнивают концентрации, полученные независимым методом (например, титриметрическим), и рассчитанные из предельных токов восстановления и окисления пероксид-иона. Делают вывод о применимости метода ВДЭ для определения концентрации пероксида водорода.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Почему в данной задаче стеклоуглеродный ВДЭ нужно модифицировать платиной? Можно ли было использовать вместо платины серебро?*
- 2. В чём преимущество щелочной среды фонового раствора для выполнения данной задачи по сравнению с кислотой?*
- 3. Какие побочные электрохимические реакции возможны в данной системе и могут ли они повлиять на определение концентрации пероксида водорода?*

Литература

1. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344 с.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. 699 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. 2-е изд. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
4. Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., vols. 351-352, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001, 833 p.
5. Brett Ch.M.A., Brett A.M.O., *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, New York, Tokyo, 1994, 444 p.
6. Xing W., Yin G., Zhang J., *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo, 2014, 299 p.
7. J.R. Bourne, P. Dell'Ava, O. Dossenbach, T. Post, Densities, viscosities, and diffusivities in aqueous sodium hydroxide-potassium ferri- and ferro-cyanide solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 1985, 30 (2), pp. 160-163.
8. J.C. Bazán, A.J. Arvia, The diffusion of ferro- and ferricyanide ions in aqueous solutions of sodium hydroxide, *Electrochim. Acta*, 1965, 10 (10), pp. 1025-1032.
9. A.J. Arvía, S.L. Marchiano, J.J. Podestá, The diffusion of ferrocyanide and ferricyanide ions in aqueous solutions of potassium hydroxide, *Electrochim. Acta*, 1967, 12 (3), pp. 259-266.
10. H. Saraç, M.A. Patrick, A.A. Wragg, Physical properties of the ternary electrolyte potassium ferri-ferrocyanide in aqueous sodium hydroxide solution in the range 10–90°C, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23 (1), pp. 51-55.
11. M. Eisenberg, C.W. Tobias, C.R. Wilke, Ionic Mass Transfer and Concentration Polarization at Rotating Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1954, 101 (6), pp. 306-320.
12. J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, C. Hecker, Étude du comportement électrochimique du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ – $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ sur électrode de platine et de carbone vitreux, *Surf. Technol.*, 1982, 15 (4), pp. 363-381.
13. D.R. Lide, Ed., *CRC Handbook of chemistry and physics*, 90 (CD-ROM Version 2010), Boca Raton (Florida): CRC Press/Taylor and Francis, 2010, 2760 p.
14. Ю.Г. Сивер, Б.Н. Кабанов, Предельный ток, концентрационная поляризация и коэффициенты диффузии, *Ж. физ. хим.*, 1949, 23 (4), с. 428-436.
15. Л.Н. Некрасов, Н.П. Березина, Исследование процесса электровосстановления меди с помощью дискового электрода с кольцом, *Докл. АН СССР*, 1962, 142 (4), с. 855-858.
16. T. Poux, A. Bonnefont, A. Ryabova, G. Kéranguéven, G.A. Tsirlina, E.R. Savinova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16 (27), pp. 13595-13600.