

Академик А. Н. ФРУМКИН и Л. Н. НЕКРАСОВ

О КОЛЬЦЕВОМ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В последние годы в практике электрохимических исследований нашел распространение вращающийся дисковый электрод, позволяющий изучать процессы как в диффузионной, так и в кинетической областях. Ценность этого электрода связана с наличием точной теории конвективной диффузии к вращающемуся диску, разработанной В. Г. Левичем ⁽¹⁾.

В настоящей статье описывается метод исследования конечных и промежуточных (стабильных и нестабильных) продуктов электрохимической реакции, протекающей на поверхности диска, который позволяет расширить сферу применения дискового электрода и решать с его помощью новые задачи.

Для этой цели можно использовать вращающийся «кольцевой» дисковый электрод, представляющий собой систему из двух независимых электродов — диска и кольца, расположенных в одной плоскости и разделенных узкой изолирующей прокладкой. Образующиеся в процессе электролиза на дисковом электроде конечный и промежуточный продукты могут быть зафиксированы путем их восстановления или окисления на кольце электрода, на котором можно получить поляризационную кривую с предельным током диффузии по исследуемому веществу. Если форма такой поляризационной кривой известна, то при практическом осуществлении эксперимента в ряде случаев достаточно ограничиться измерением величины тока на кольцевом электроде при потенциале, соответствующем области предельного тока, и том или ином значении тока на диске. Наиболее общая форма применения метода должна заключаться в снятии нескольких полных полярограмм на кольцо при наложении различных потенциалов на диск, что всегда позволит установить оптимальные условия применения метода для исследования тех или других полупродуктов.

Предлагаемый метод применим к исследованию нестабильных полупродуктов лишь при условии, что исходное вещество и окончательный продукт реакции не реагируют на кольце в том интервале потенциалов, где восстанавливается (или окисляется) исследуемый продукт.

Нестабильные продукты могут исчезать как в результате дальнейшей реакции на поверхности электрода, так и вследствие процесса в объеме раствора, например взаимодействия с растворителем или другими компонентами раствора, диспропорционирования и т. д. В настоящем сообщении мы ограничиваемся первым случаем.

В связи с тем, что время жизни нестабильного полупродукта может оказаться малым, для повышения чувствительности метода следует максимально ускорить доставку полупродукта от диска к кольцу. Последнее достигается уменьшением толщины изолирующей прокладки между диском и кольцом и увеличением скорости вращения электрода.

Поскольку в гидродинамическом отношении предложенный электрод представляет собой вращающийся диск, оказалось возможным разработать количественную теорию такого электрода. Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич ⁽²⁾ предложили следующую формулу, связывающую плотность диффузионного потока частиц полупродукта на кольцевой электрод $j(r)$ на расстоянии r

от центра диска с константой скорости превращения промежуточного продукта в конечный на дисковом электроде — k :

$$j(r) = \frac{0,4 j_0}{1 + \frac{k \delta_{0B}}{D_B}} \frac{r_1^2 r_2}{r^2} \frac{\left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^3\right]^{1/3}}{\left[1 - \left(\frac{r_2}{r}\right)^3\right]^{1/3} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{r_1}{r}\right)^3\right]}, \quad (1)$$

где $r_2 \leq r \leq r_3$; j_0 — плотность диффузионного потока частиц исходного вещества на диске; r_1, r_2, r_3 — радиусы трех зон электрода (рис. 1); D_B — коэффициент диффузии полупродукта; δ_{0B} — толщина диффузионного пограничного слоя для полупродукта.

При переходе к силе тока для электрода с конкретно применявшимися нами параметрами результат интегрирования уравнения (1) по поверхности кольца можно представить в виде

$$I_k = \frac{0,45 I_0}{1 + k \delta_{0B} / D_B}, \quad (2)$$

где I_k — величина предельного тока диффузии на кольце, $I_0 = n F j_0$. Пользуясь приведенной формулой, легко найти величину k для промежуточного продукта.

Образовавшийся промежуточный продукт удаляется с поверхности диска как путем дальнейшего превращения, так и диффузией в объем раствора, что для случая предельного потока диффузии по исходному веществу можно выразить уравнением

$$j_0 = \frac{D_A c_{0A}}{\delta_{0A}} = k c_{sB} + \frac{D_B c_{sB}}{\delta_{0B}}, \quad (3)$$

Рис. 1. Кольцевой дисковый электрод (А) и шпиндель установки для вращения (Б) (разрез)

где c_{0A} — объемная концентрация исходного вещества; c_{sB} — поверхностная концентрация полупродукта; D_A и δ_{0A} — соответственно коэффициент диффузии и толщина диффузионного пограничного слоя для исходного вещества. Подставив значение k , найденное из уравнения (3), в (2), нетрудно получить соотношение

$$I_k = 0,45 I_0 \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{2/3} \frac{c_{sB}}{c_{0A}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) несколько напоминает уравнение концентрационной поляризации, но, в отличие от последнего, сила тока на кольце изменяется пропорционально величине c_{sB} , а не $(c_{0B} - c_{sB})$, как это должно было бы наблюдаться при снятии поляризационных кривых в растворе, содержащем полупродукт реакции с исходной концентрацией c_{0B} . Таким образом, если скорость образования промежуточного продукта постоянна ($I_0 = \text{const}$), ток на кольце должен падать по мере приближения тока на диске к предельному значению, и зависимость I_k от потенциала дискового электрода должна иметь форму обратной полярографической волны.

Применявшийся нами электрод изображен на рис. 1 А: а — латунный цилиндр с припаянным диском из платины или золота; б — трубка из ла-

туни с припаянным кольцом из платины или золота; e — тонкая (0,25 мм) изолирующая прокладка из тефлона. Наружная оболочка электрода (g) также изготавливалась из тефлона; металлические части плотно впрессовывались в тефлоновые обоймы. Размеры рабочих зон электрода определялись параметрами: $r_1 = 0,25$ см; $r_2 = 0,275$ см; $r_3 = 0,36$ см. На рис. 1 B изображен в разрезе шпиндель установки для вращения, в который ввинчивался рабочий электрод. Благодаря наличию изоляции (d) между внутренней (e) и внешней ($ж$) его частями имелась возможность независимого подвода тока через шпиндель как к диску, так и к кольцу электрода. Токи к шпинделю подводились посредством ртутного ($з$) и скользящего ($и$) контактов. Для вращения электрода применялась установка с ртутным гидравлическим затвором, позволяющая осуществить скорости вращения до 15 000 об/мин в условиях полной герметичности. Измерительная схема состояла из двух независимых поляризационных систем и компенсационной схемы для измерения потенциалов обоих электродов.

Разработка методики использования кольцевого дискового электрода и проверка теоретической формулы производились нами на примерах реакций восстановления хинона и кислорода.

Были проведены опыты по восстановлению хинона в гидрохинон на платиновом дисковом электроде в 1 N растворе KCl и фосфатном буфере с pH 7. Поляризационные кривые окисления образовавшегося гидрохинона на платиновом кольце в 1 N KCl приведены на рис. 2. Установлено, что в случае образования стабильного продукта

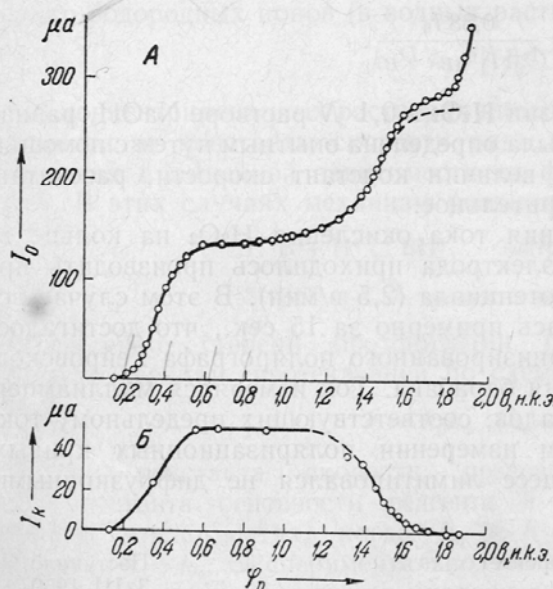


Рис. 3. А — поляризационная кривая катодного восстановления кислорода на золотом амальгированном дисковом электроде в 0,1 N NaOH ($m = 2150$ об/мин) (пунктиром — исправлено на ток фона). Б — соответствующая кривая зависимости предельного тока окисления H_2O_2 на кольцевом электроде от потенциала дискового электрода

ионная кривая катодного восстановления кислорода на золотом амальгированном дисковом электроде в 0,1 N NaOH (А) и соответствующая ей

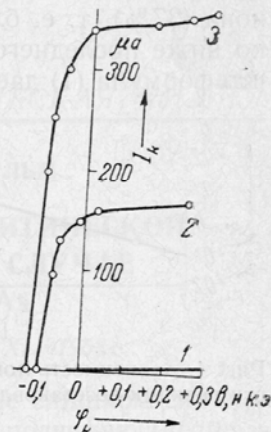
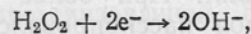
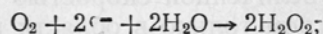


Рис. 2. Поляризационные кривые окисления гидрохинона на кольцевом платиновом электроде ($m = 2150$ об/мин). 1 — $I_0 = 0$; 2 — $I_0 = 450$ μA ; 3 — $I_0 = 900$ μA

($k = 0$), каковым является гидрохинон, на кольце при указанных размерах зон удастся фиксировать $38 \pm 1\%$ образующегося продукта.

Особый интерес для нас представляла реакция восстановления кислорода, протекающая на амальгированном электроде в щелочном растворе в две стадии:



которым соответствуют две волны на полярограмме.

В области первой волны H_2O_2 является стабильным продуктом ($k = 0$) и может накапливаться в растворе, но в области второй волны она представляет собой промежуточный продукт ($k > 0$). На рис. 3 приведена поляриза-

(кривая зависимости силы диффузионного тока окисления образовавшейся перекиси водорода на золотом кольцевом электроде от потенциала дискового электрода (Б). Фиксируемый выход H_2O_2 , выраженный в процентах, составляет в области первой волны ту же величину, что и выход гидрохинона (37%), т. е. близок к рассчитанному теоретически (45%), но несколько ниже последнего. Расхождение оказывается еще меньшим, если учесть, что формула (1) дает результат, заведомо завышенный примерно на 5% (2).

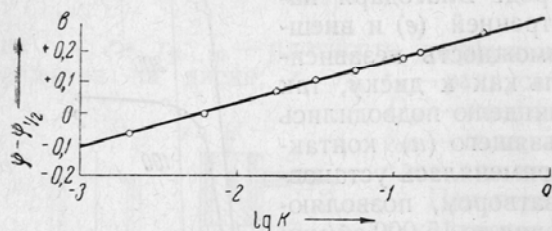


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости реакции восстановления H_2O_2 от потенциала

В области второй волны этот выход падает с ростом потенциала пропорционально изменению величины $c_{\text{св}}$, и график, построенный в координатах $I_k - c_{\text{св}}$, представляет собой прямую линию, что является подтверждением справедливости формулы (4).

То же доказательство правильности метода можно провести проверкой уравнения (2).

На рис. 4 представлена зависимость логарифма константы скорости реакции восстановления H_2O_2 от потенциала, причем прямая линия построена на основе непосредственного определения констант скорости в растворе H_2O_2 из кинетических данных по уравнению

$$i = knF [\text{H}_2\text{O}_2]_s = k_1 nF \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \exp\left(-\frac{\alpha F (\varphi - \varphi_{1/2})}{RT}\right),$$

а точки рассчитаны по уравнению (2), взятому с экспериментально найденным значением числового коэффициента

$$I_k = \frac{0,38 I_0}{1 + K_{\text{св}0B} / D_B}. \quad (5)$$

Величина коэффициента диффузии H_2O_2 в 0,1 N растворе NaOH, равная приблизительно $9,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$, была определена опытным путем с помощью дискового электрода. Совпадение величин констант скорости, рассчитанных двумя способами, удовлетворительное.

Следует отметить, что измерения тока окисления H_2O_2 на кольце во избежание пассивации золотого электрода приходилось производить при больших скоростях наложения потенциала (2,5 в/мин). В этом случае вся поляризационная кривая снималась примерно за 15 сек., что достигалось посредством использования модернизированного полярографа Гейровского с увеличенной скоростью вращения барабана. Ток измерялся миллиамперметром только в области потенциалов, соответствующих предельному току диффузии. При более медленном измерении поляризационных кривых электрод пассивировался и процесс лимитировался не диффузионными, а кинетическими факторами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 III 1959

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд. АН СССР, 1952, стр. 50.
- 2 Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич, ДАН, 126, № 5 (1959).