



Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

Использование оборудования
“Electrochemical Instruments” для регистрации
циклических вольтамперограмм на примере
электровосстановления ванадат иона

AN4-Potentiostat-V

Астафьев Е.А. Барзилович П.Ю.

Черноголовка – 2007

www.potentiostat.ru

Оборудование:

Потенциостат Р-30S (2 А, 15 В, 2000 точек/с.)

Электрохимическая ячейка L-CELL-1 "Electrochemical Instruments" (жидкостная кварцевая ячейка с рабочим объемом 90 мл с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного электродов, насыщенный водородный электрод сравнения).

Рабочий электрод – дисковый производства Pine Instruments (гладкая платина - диск диаметром 5 мм впрессованный в тефлон).

Материалы:

Фоновый электролит – серная кислота 0.1 М (приготовлен из серной кислоты "ХЧ", ГОСТ 4204-77, дистиллированная вода).

Реагент – мета-ванадат калия (KVO_3 ТУ 6-09-02-193-85).

Методика эксперимента:

Предварительно электрод платинировали из раствора гексахлорплатиновой кислоты до получения фактора шероховатости (Rf) 30-40 (определяли методом циклической вольтамперометрии по заряду водородной области в фоновом электролите). Далее электрод циклировали в фоновом растворе в течение 15 мин в интервале потенциалов -50 – 1600 мВ для очистки три раза со сменой раствора.

Ячейку и подготовленный электрод предварительно промывали дистиллированной водой.

Водородный электрод (платинированная платиновая сетка Rf: 100-120 в фоновом растворе) предварительно насыщали водородом из электролизера в течение 30-40 мин до стабилизации потенциала разомкнутой цепи (последний составлял 800-900 мВ).

Ячейку перед экспериментом продували аргоном в течение 30 мин (что как и ожидалось, на самом деле оказалось явно недостаточно, как будет показано далее). Сначала регистрировали циклические вольтамперограммы в фоновом растворе при различных скоростях развертки (1000, 200, 50, 10, 2 мВ/с). Затем в пространство рабочего электрода вливали раствор с реагентом (ванадат калия, концентрация в рабочем объеме 20 мл – 10^{-4} моль/л), перемешивали раствор 5 мин продувкой аргоном. Далее снимали циклические вольтамперограммы при тех же скоростях развертки, что и в фоновом растворе.

В данной работе не применяли специальных мер по экранированию измерительной ячейки от внешних помех. Все данные приведены без какой либо специальной подготовки – очистки, фильтрации или усреднения.

Обращаем внимание читателя на то, что электровосстановление ванадат-иона не является новой темой исследования и хорошо освещено в литературе и при этом не является прямой задачей нашей работы или Лаборатории Ионики Твердого Тела ИПХФ РАН (в стенах которой в рамках отработки методических особенностей была проведена настоящая работа), поэтому эксперимент, как может показаться, носит несколько экспрессный характер, потому, как преследует цель прежде всего проверки адекватности работы прибора, демонстрации работоспособности его и измерительной ячейки "Electrochemical Instruments", предназначенной для подобного типа исследований. Сам же реагент – ванадат калия является достаточно легко доступным химическим реактивом для вероятного повторения подобных экспериментов.

Также, одна из целей настоящей работы состоит в том, чтобы продемонстрировать работоспособность низковольтного (15 В) прибора с электрохимической ячейкой, в которой пространства рабочего и вспомогательного электродов разделены краном. Использование прибора с более высоким выходным напряжением (типа Р-30М или Р-30SM с напряжением 35 В) позволило бы использовать рабочие электроды большей площади при отсутствии насыщения выходного каскада прибора на разделительном кране).

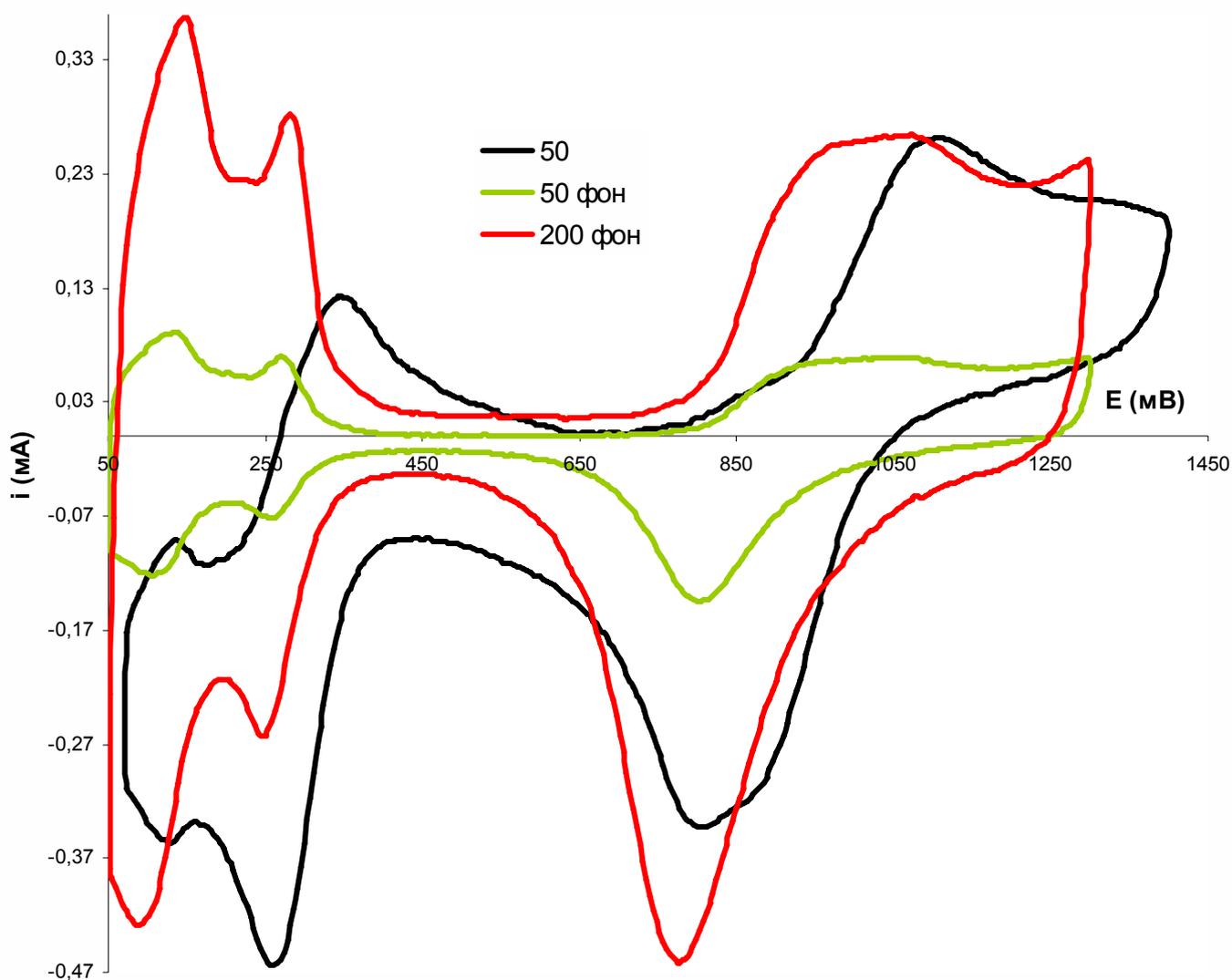


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы в фоновом растворе при скоростях 200 и 50 мВ/с, а также в растворе реагента при скорости 50 мВ/с.

На рис. 1 приведены фоновые кривые при максимальных скоростях развертки (данные 1000 мВ/с не рассматриваются, так как были зарегистрированы только для проверки возможностей прибора – Рис. 2. Рассматривать же их нецелесообразно, так как на столь высокой скорости развертки потенциала шероховатая – Rf:30-40 поверхность платины не успевает обрабатываться полностью, что особенно хорошо видно из наклона кривой в водородной области – ход от пика адсорбции сильносвязанного водорода к пику его десорбции имеет сильное отличие от вертикальной линии, что наблюдается в значительно меньшей степени при более низких скоростях развертки. Обработка таких вольтамперограмм при сравнении с другими данными не привела бы к высокой точности и значимости, однако,

приведенная на рис. 2 вольтамперограмма все же является характеристикой исследуемого образца).

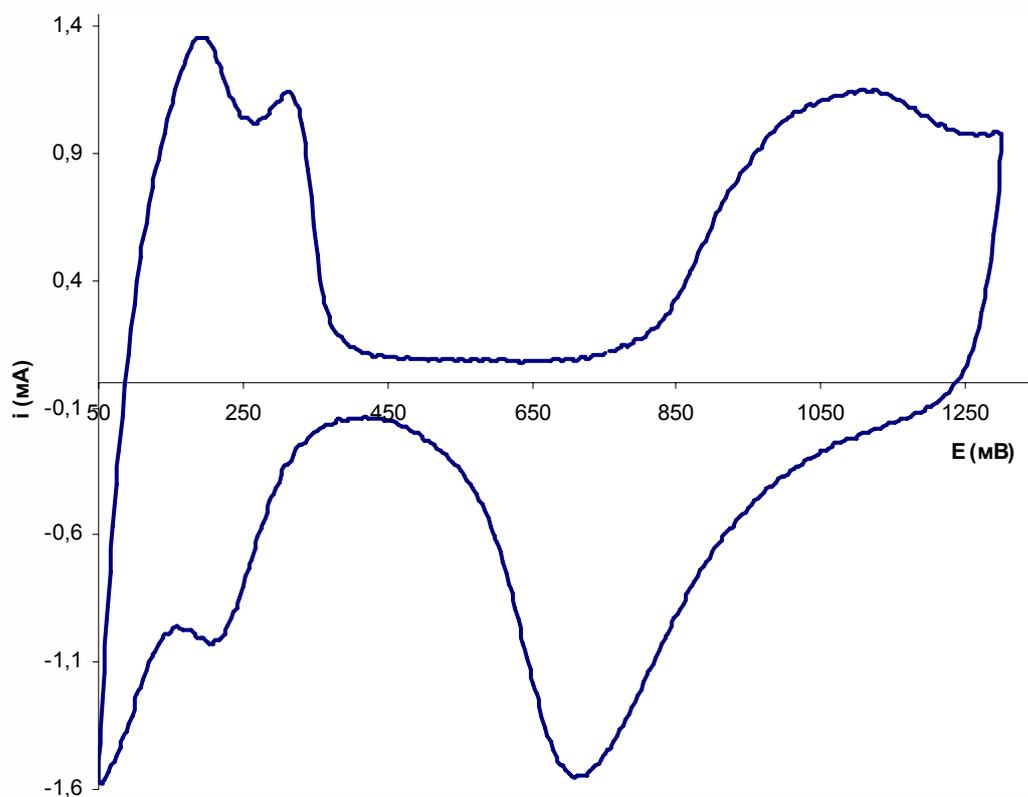


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма в фоновом растворе при скорости развертки 1000 мВ/с.

Из рис. 1. можно рассчитать отношение токов в максимумах адсорбции водорода (то же самое можно, и даже следует сделать и для максимумов десорбции водорода или кислорода, а еще более точно можно рассчитать соответствующие заряды) при различных скоростях развертки в фоновом растворе за вычетом токов заряжения в двойнослойной области. Оно составило 3,91 при отношении скоростей развертки 4 (разница $\sim 2,3\%$), что говорит о том, что уже при этих скоростях развертки (а значит при более низких скоростях еще более достоверно) можно считать, что практически вся поверхность платины обрабатывается, а значит можно корректно сопоставлять фоновые и рабочие кривые. Подобный расчет полезен и в том случае, если бы отсутствовали фоновые вольтамперограммы для самых низких скоростей развертки, когда можно было бы рассчитывать токи адсорбции-десорбции водорода или кислорода по скорости развертки используя данные для более высоких скоростей (такой метод применим только для фоновых кривых, в области

потенциалов, где отсутствуют сколь угодно заметные Фарадеевские токи, а есть только токи заряжения).

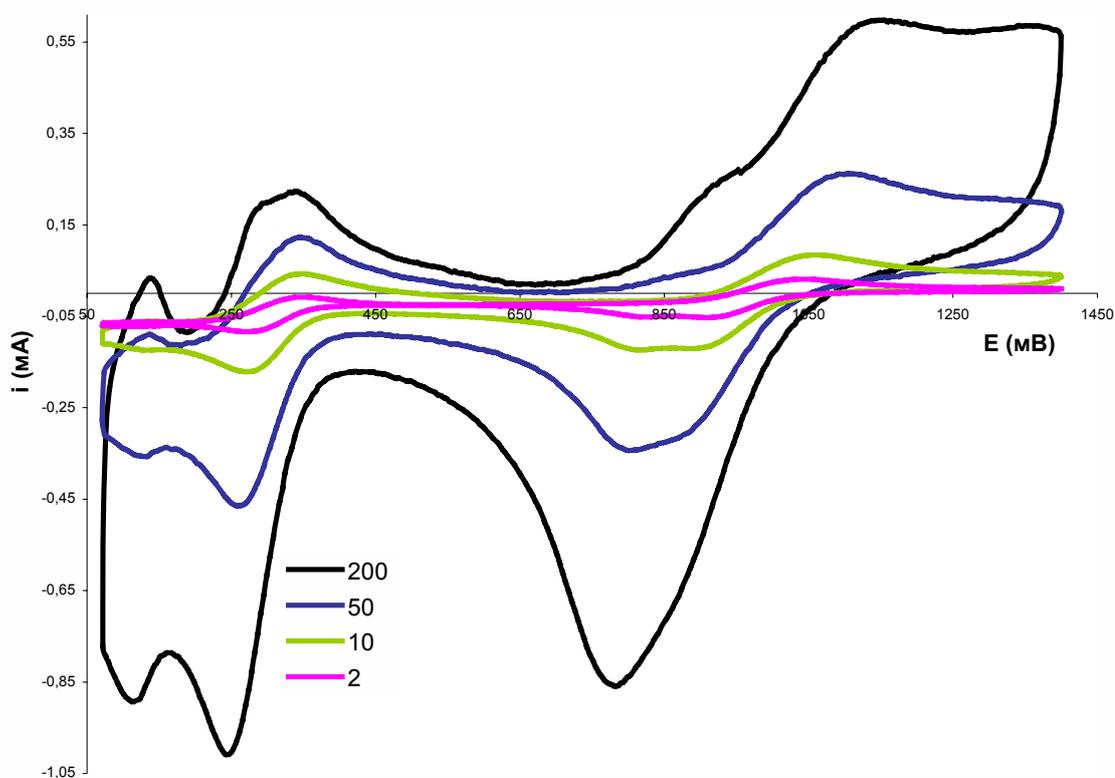


Рис. 3. Вольтамперограммы в рабочем растворе, все скорости развертки потенциала.

На рис. 3 приведены вольтамперограммы в рабочем растворе, на рис.4. они же, но только при более низких скоростях развертки. В качестве рабочего реагента выбран ванадат ион, так, как он обладает несколькими обратимыми окислительно-восстановительными переходами в рабочей (50-1400 мВ для платины в серной кислоте) области потенциалов. В данном случае зарегистрированы вероятные переходы $V(V) - V(IV)$ – потенциал 1000 мВ (литература – 1000 мВ) и $V(IV) - V(III)$ – потенциал 307 мВ (литература – 360 мВ). Оба процесса носят обратимый характер, что хорошо видно по внешнему виду вольтамперограмм. Для накопления в растворе восстановленных форм (изначально была внесена только максимально окисленная форма ванадия) перед регистрацией вольтамперограмм на низких скоростях развертки было проведено циклирование при скорости развертки 200 мВ/с до регистрации рабочих вольтамперограмм в течение 20-ти минут. Интересно отметить, что из-за этого на первом цикле развертки особенностей в области низких

потенциалов практически не наблюдались, а проявились они более четко только по прошествии времени (в ходе предварительного циклирования потенциала, то есть накопления более восстановленных форм V).

Можно утверждать, что описанные процессы носят Фароадеевский характер не только по смыслу эксперимента (основываясь на справочных литературных данных), но также и на том, что на вольтамперограммах наблюдаются три ступени (если попытаться выделить среднее между гистерезисом прямого и обратного хода ЦВА), соответствующие вероятным трем формам ванадия. Можно было бы утверждать, что ступень в области двойнослойных потенциалов относится к растворенному кислороду (его наличие четко видно по "просаживанию" фоновых кривых даже при скорости развертки 50 мВ/с), однако, из сравнения фоновой и рабочей кривых видно, что столь значительный эффект обусловлен не кислородом, а другим процессом связанным с ванадием.

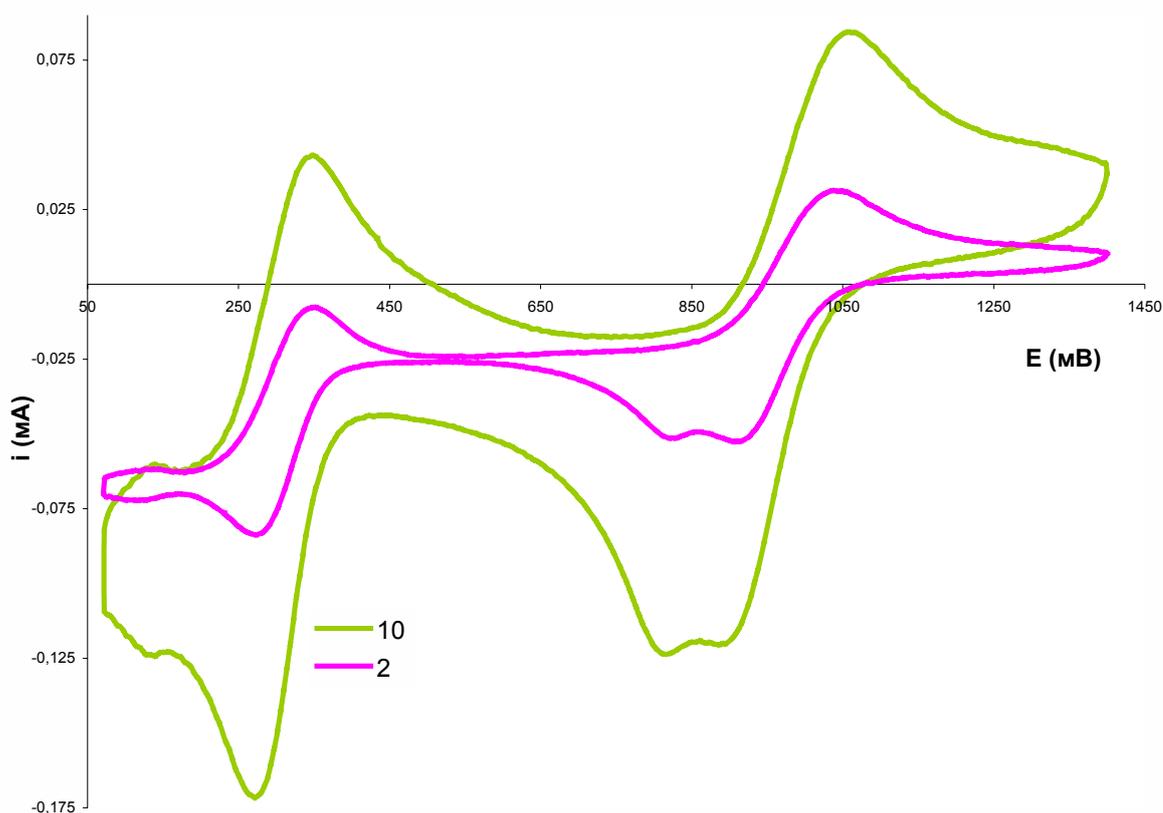


Рис. 4. Вольтамперограммы в рабочем растворе, низкие скорости развертки потенциала.

Переход ванадий (V)-(IV) находится в кислородной области потенциалов, поэтому характерный максимум ЦВА для процесса окисления до ванадий (V) сначала (750-910 мВ, прямой ход ЦВА) совпадает с фоновой кривой, но затем

(положительнее 950 мВ) выражен более явно. Также по сравнению с фоновой кривой в последней области потенциалов наблюдается положительный сдвиг вольтамперграммы по оси тока, что говорит о наличии фарадеевского процесса электроокисления. На обратном ходе наблюдается максимум десорбции кислорода (770 мВ) почти совпадающий с характерным ходом ЦВА для процесса восстановления ванадий (V)-(IV). При низких скоростях развертки максимумы соответствующие кислороду и ванадию разделяются.

В области потенциалов двойного слоя наблюдается отрицательная по току ступень (диффузионно спадающая с ускорением процесса при снижении потенциала, особенно при высоких скоростях развертки) Фарадеевского процесса восстановления (V)-(IV). При снижении потенциала ванадий (IV) восстанавливается вероятно (основываясь на справочных данных), до ванадий (III). Этот процесс идет в водородной области потенциалов и накладывается на процесс адсорбции – десорбции водорода. При этом на ЦВА наблюдаются только максимумы адсорбции – десорбции сильносвязанного водорода (80-130 мВ), тогда как максимумы слабосвязанного (240-280 мВ) либо конкурируют с ванадием и поэтому подавлены, либо просто незаметны на фоне ванадия.

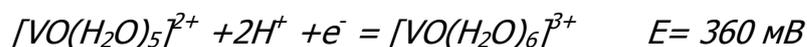
Интересно отметить, что максимумы, соответствующие процессам, связанным с ванадием снижаются медленнее, чем снижается скорость развертки (для процессов заряжения снижение шло бы пропорционально, для Фарадеевских нет). В работе использовали достаточно высокую концентрацию реагента, поэтому характерное падение скорости электровосстановления аниона с ростом перенапряжения соответствующего процесса замечено не было (что не удивительно, так, как выявлять такие закономерности следует все же стационарными методами).

Литературные данные ("Демонстрационный эксперимент общему курсу аналитической химии" Алимарин И.П., Фадеева В.И., Дорохова Е.Н. М., "Химия", 1974 с. 161):

В сернокислой среде ванадий (V) образует ион диоксованадия VO_2^+ ; При восстановлении сначала образуется ион ванадия (IV):



Далее образуется ион ванадия (III):



После этого происходит восстановление до ванадий (II):



Наиболее вероятно, что в настоящей работе два последних процесса наложились друг на друга, что привело к выводу о наличии только одного видимого процесса при потенциале 307 мВ, что является средним между потенциалами двух последних восстановительных процессов. Возможно их удалось бы разделить повысив концентрацию реагентов, то есть накопив большее количество восстановленных форм ванадия в растворе или повысив общую концентрацию ванадий (V).

В настоящей работе не приводятся практически никакие количественные расчеты, а в основном качественные описания наблюдаемых явлений ввиду того, что точные количественные характеристики Фарадеевского процесса могут дать только стационарные исследования. Но все же, некоторые из расчетов (ЦВА-специфические) будут приведены в других сообщениях и будут проведены при использовании дополнительного пакета программ "Electrochemical Instruments".