

Pb(Ⅱ)在 Nafion 修饰电极上的机理研究*

(Ⅲ)电还原和溶出过程的扩散机理

刘 斌^① 孙向英^① 徐金瑞^① 金继业^② 三轮智夫^②

(^①华侨大学应用化学系, 泉州 362011; ^②日本国岐阜大学工学部, 岐阜 501-11)

摘要 测定 Pb(Ⅱ)在 Nafion 修饰电极上还原过程中的表观扩散系数和电子交换系数, 研究该过程的扩散机理, 提出于还原及溶出的过程中 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜上的浓度分布模式。

关键词 修饰电极, Pb(Ⅱ), Nafion, 扩散机理

分类号 O 646. 54

电活性物质在聚合物修饰电极上的电荷转移和质量传递的机理研究, 是化学过程中的一个主要课题^[1~2]。电荷转移和质量传递的速率往往控制着电极电化学反应过程的速率。在测定离子交换富集过程中的交换系数和扩散系数^[3]的基础上, 根据聚合物电极的理论模型^[4], 进一步对电还原过程和溶出过程的机理进行了研究。电还原时, 由于存在浓差而导致了扩散, 又因为电位差导致了 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜中的传递特性。本文利用计时电量等方法, 测定 Pb(Ⅱ)在 Nafion 膜中的表观扩散系数 D_{app} 和电子自交换产生的扩散系数 D_e 分别为 $1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。同时, 阐述了电原过程中的扩散既有物理扩散又有电子自交换所引起的扩散, 而溶出过程中的扩散则主要来自浓差扩散和电极表面对 Pb(Ⅱ)排斥所引起的扩散。

1 实验部分

(1) 仪器与试剂. 同文[3]。

(2) Nafion 修饰电极的制备. 同文[5]。

(3) 实验方法. 电极用 Nafion 修饰液修饰后, 在已通 N_2 和含有一定量 Pb(Ⅱ)的这两种支持电解质中, 分别进行计时电量法实验。

2 结果与讨论

2.1 电还原过程中 Pb(Ⅱ)的表观扩散系数与扩散模型

2.1.1 $Q-t^{1/2}$ 曲线 根据 Cottrell 方程^[6]有

$$I = \frac{nFAC_{\Lambda}D_{app}^{1/2}}{(\pi t)^{1/2}} + I_c, \quad (1)$$

* 本文 1995-12-08 收到; 与日本国岐阜大学共同科学研究协定基金资助项目

式中 A 为电极面积(cm^2), t 为电还原的时间(s), F 是法拉第常数, n 为电子转移数, I_c 是双电层充电电流(μA), C_A 为电活性物质在膜中浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 可通过库仑法测定. 故有

$$Q = \int Idt = \frac{2nFAC_A D_{\text{app}}^{1/2}}{\pi^{1/2}} \cdot t^{1/2} + Q_d, \quad (2)$$

式中 Q 为还原时累计电量(μC), Q_d 为对双电层充电的电量(μC),

因此, 利用式(2)做计时电量实验(Nafion 修饰量为 $13 \mu\text{L}$, C_A 为 $0.047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 由 $Q-t$ 关系数据作 $Q-t^{1/2}$ 曲线, 结果如图 1 所示. 从 $Q-t^{1/2}$ 可看出, $Q-t^{1/2}$ 具有线性关系, 在给定 C_A 和 A 的条件下, 可从斜率求出 D_{app} 为 $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

从图 1 还可以看出在空白底液和含 $\text{Pb}(\text{I})$ 底液的情况下, 两条直线的截距相同, 这说明电极不存在吸附过程. 图中曲线之所以不经过原点, 是由于电极上有电容. 因此, 即使是在无反应物存在下, 也将产生双电层电量.

2.1.2 D_{app} 与 C_A 的关系 在 Nafion 修饰量为 $13 \mu\text{L}$ 时, 改变 $\text{Pb}(\text{I})$ 浓度, 可测得不同 C_A 下的 D_{app} 值, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, C_A 在 $0.014 \sim 0.090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内, 算得 D_{app} 基本为一常数 $1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2.1.3 D_{app} 与 Nafion 膜厚的关系曲线 在固定 $\text{Pb}(\text{I})$ 浓度下, 进行了不同 Nafion 修饰量 V_{Nafion} 对 D_{app} 的影响实验, 结果如图 3 所示. 从图中(C_A 为 $0.047 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)可得出, D_{app} 基本上不受修饰量的影响.

2.2 电还原过程的电荷转移机理

2.2.1 电子自交换系数 D_{ei} 电还原过程中的 $\text{Pb}(\text{I})$ 在 Nafion 膜上的表观扩散系数(D_{app})来自两方面: 一是由于电活性物质 $\text{Pb}(\text{I})$ 的浓差而造成的物理扩散 D_m ; 二是由于电荷传递所引起的扩散 D_{ei} . 根据 Laviron 的聚合物电极的理论模型^[4]有

$$D_{\text{app}} = D_m + D_{\text{ei}}, \quad (3)$$

$$D_{\text{ei}} = R\delta^2\pi C_A/4, \quad (4)$$

从式(3)可求得 D_{ei} . 多次测得的 \bar{D}_{app} 为 $1.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\bar{D}_{\text{m}}^{(3)}$ 为 $1.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 由此可得 \bar{D}_{ei} 为 $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

从 \bar{D}_{app} , \bar{D}_m 和 \bar{D}_{ei} 值的相对大小可以看出, 整个扩散既有物理扩散又有电子自交换引起的

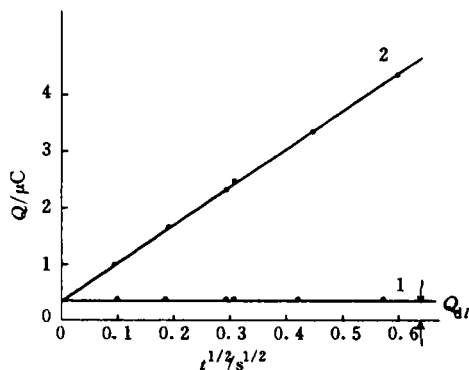


图1 电量与时间关系曲线
1. 空白底液; 2. 空白底液加 $\text{Pb}(\text{I})$

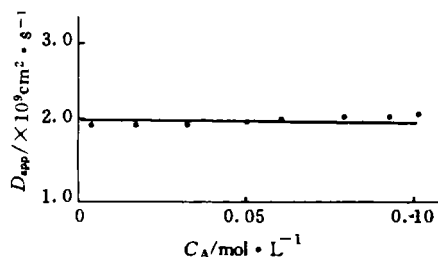


图2 D_{app} 与 C_A 的关系曲线

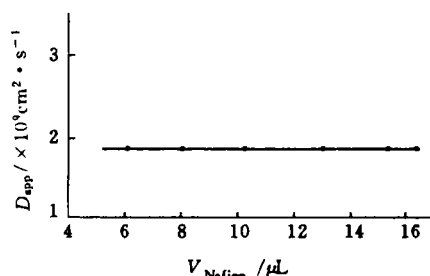


图3 D_{app} 与 V_{Nafion} 的关系

扩散,但其中主要是由物理扩散造成的。

2.2.2 D_{et} 与 C_A 的关系 固定 Nafion 修饰量,进一步试验 C_A 对 D_{et} 的影响,其结果如图 4 所示。从图 4 看出, D_{et} 随 C_A 的增加而增加,这与式(4)的算式是相符的。而在一定浓度范围内, C_A 对 D_{app} 的影响不大,但它却与 D_{et} 成线性关系,这也说明了 D_{et} 对 D_{app} 的贡献不是主要的。

2.2.3 电荷转移机理 电荷转移机理是由 Kaufma^[7]等人首先提出的。我们据其理论模型,认为 Pb(Ⅰ)在 Nafion 膜中的电荷转移机理正如图 5 所示的跳跃机理模式。从图 5 可以看出,在

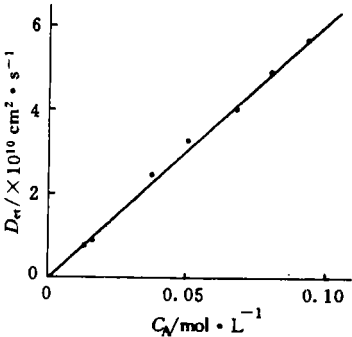


图4 D_{et} 与 C_A 的关系曲线

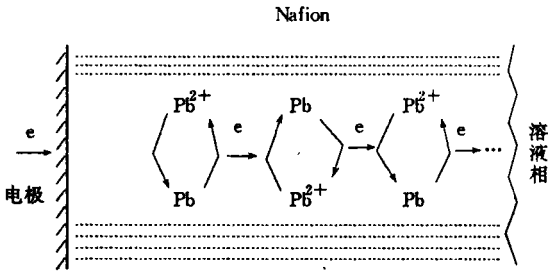


图5 电子转移示意图

加电压下,Nafion 膜内的 Pb(Ⅰ)和 Pb 氧化还原中心之间,进行了电子自交换反应,电极表面还原产物 Pb 与膜内邻近 Pb(Ⅰ)发生电子的交换。这种交换过程,它又传递到邻近的 Pb 氧化还原中心,使膜内的氧化还原中心象一条链一样传递电荷。

综上所述,电还原过程的 Pb(Ⅰ)扩散机理是一个混合机理,既有物理扩散,又有电子转移所引起的扩散,但主要仍是物理扩散。

2.3 电还原过程 Pb(Ⅰ)在膜内的浓度分布模型

上述在电还原过程中,既有物理扩散又有电子转移所引起的扩散,使在电极表面电场的作用下,Pb(Ⅰ)得到电子而还原为 Pb,因而电极表面处 Pb(Ⅰ)浓度下降较快。当然,在膜中,由于电子转移效应,膜中的 Pb(Ⅰ)也被还原,则其浓度也下降,如图 6 实线 1 所示。随着电还原时间的增长,整个膜中的 Pb(Ⅰ)浓度也不断下降,如图 6 曲线实线 2,3 所示。

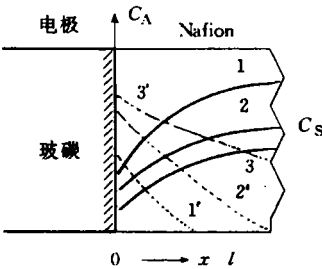


图6 电还原过程中Pb(Ⅰ)浓度分布

对于 Pb 的浓度分布,可认为在电还原过程中,具有较大的 D_{app} 值,Pb(Ⅰ)既向电极表面扩散而还原,又在膜内的电子交换中而还原。因此,在电极表面处,Pb 的浓度较膜中 Pb 的浓度大,如图 6 虚线 1' 所示。随着时间的增长,整个膜中的浓度增加,如图中虚线 2', 3' 所示。

2.4 溶出过程的浓度分布模型

在阳极溶出过程中,Pb 失去电子而氧化为 Pb(Ⅰ)。根据上面所述,电极表面 Pb 浓度大于膜中 Pb 的浓度,因此,在溶出中电极表面处 Pb(Ⅰ)的浓度必定大于膜中的浓度。趋于溶液相,降低速度较快。当然,Pb 被氧化后其在膜中的浓度必然降低,尤其在电极表面处,降低速度较

快。在溶出清洗过程中的电极是阳极,其表面具有正电荷,会对 $Pb(II)$ 起排斥作用,因而破坏了 $Pb(II)$ 在 Nafion 膜中“离子簇”的形成。同时,膜中 $Pb(II)$ 的浓差也使 $Pb(II)$ 往溶液相方向扩散,而且溶液中含有酒石酸更造成 $Pb(II)$ 一扩散到溶液相,即与之形成络离子。这些因素均促使了 $Pb(II)$ 在膜中浓度的急剧下降。最后,虽然仍有一小部分 $Pb(II)$ 残留在膜中,但它已不影响测定工作。因此,我们提出了溶出清洗后 $Pb(II)$ 在膜中的浓度分布模式(图 7)。

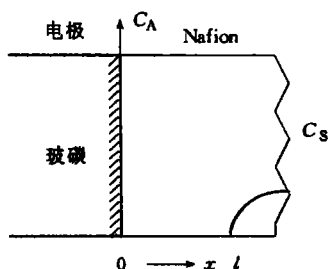


图7 溶出清洗后 $Pb(II)$ 浓度分布

参 考 文 献

- 1 汪尔康. 分析化学进展. 南京: 南京大学出版社, 1994. 768~770
- 2 金利通, 全 威, 徐金瑞等. 化学修饰电极. 上海: 华东师范大学出版社, 1992. 31~33
- 3 刘 斌, 孙向英, 徐金瑞等. $Pb(II)$ 在 Nafion 修饰电极上的机理研究(I) 富集过程中的离子交换和物理扩散. 华侨大学学报(自然科学版), 1996, 17(1): 14~17
- 4 Laviron E. A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1980, (112): 1~9
- 5 金利通, 刘 斌, 方禹之. 痕量铅在 Nafion 修饰电极上的离子交换及其测定的研究. 高等学校化学学报, 1990, 12(3): 236~239
- 6 Anson F 编. 电化学和电分析化学. 黄慰曾译. 北京: 北京大学出版社, 1983. 58~60
- 7 Kaufman F B, Engler E M. Solid-state spectroelectrochemistry of cross-linked donor bound polymer films. J. Am. Chem. Soc., 1979, 101 (3): 547~549

Mechanism of the Action of $Pb(II)$ on Nafion Modified Electrode

(III) Diffusion Mechanism of Its Reduction and Stripping

Liu Bin^① Sun Xiangying^① Xu Jinrui^① Jin Jiye^② Tomo Miwa^②

(^①Dept. of Appl. Chem., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou; ^②Fac. of Eng., Gifu Univ., Gifu, 501-11 Japan)

Abstract In relation to $Pb(II)$ on Nafion modified electrode, a determination is made on its apparent diffusion coefficient and electron-exchange coefficient during its reduction; and a study is devoted to the diffusion mechanism of that process; and a model is constructed on the concentration distribution of $Pb(II)$ on Nafion polymer film during its reduction and stripping.

Keywords $Pb(II)$, Nafion, modified electrode, diffusion mechanism