

## 微 电 极 研 究

### VIII. 微盘电极上伏安曲线的滞留效应

鞠焯先 陈洪渊\* 高 鸿

(南京大学化学系, 南京, 210008)

本文用循环伏安法研究了微盘电极的边缘效应及比电容, 提出了滞留效应的概念, 用以描述微盘电极(实际)伏安曲线与理想的典型的“S”型稳态伏安曲线的偏离程度. 并用它解释了循环伏安曲线出现滞后环(正反扫描的曲线分离)的原因. 导出了微盘电极表面反应区内产物与反应物的浓度及滞留比的计算公式. 滞留比与  $v^{1/2}$  成正比, 计算结果满意地解释了实验现象.

关键词: 微电极, 微盘电极, 边缘效应, 滞留效应, 滞留比.

微电极强烈的边缘效应, 产生了许多独特的性质<sup>[1,2]</sup>. 微电极上扩散传质形成的伏安特性以及实验参数对它们的影响, 理论上已作了不少研究<sup>[3-5]</sup>, 微电极在理想的情况下, 亦即在极端的条件下, 瞬间建立起稳定的扩散层; 极高的传质效应, 使电极表面没有产物的积留(若 R、O 均溶于溶液, 或 R 溶于电极), 当电极半径小于几十  $\mu\text{m}$ , 而扫描速率又不太高时, 上述条件容易满足, 微盘电极上的循环伏安曲线重合. 然而, 随着扫描速率增大, 循环伏安曲线逐渐分离, 直至出现常规的形状; 电极半径越小, 出现相同分离所能允许的扫速越高. 排除电容电流的影响, 循环伏安曲线的分离主要是因为反向扫描时含有两种电极反应, 电流由反应物的正向反应电流( $i_r$ )与产物的逆向反应电流( $i_c$ )组成. Adams<sup>[6]</sup> 导出了两种电流关系为:

$$\frac{i_c}{i_r} = 1 + \frac{Q(DRT)^{1/2}}{(nFv)^{1/2}r} = K \quad (Q=0.92) \quad (1)$$

当  $r$  很小,  $K \rightarrow \infty$ , 意味着  $i_c \rightarrow 0$ , 伏安曲线重合, 若  $i_c \neq 0$ , 曲线分离, 在电极表面反应区内的产物有积留, 存在逆向反应. 但 Adams 指出, 对于微电极,  $i_c$  无法测量. 本文提出了测量  $i_c$  的方法, 同时导出了微盘电极表面反应区反应物及产物浓度的计算公式, 从而提出了滞留效应这一概念, 并用滞留比定量地表征了伏安曲线偏离理想曲线的程度.

### 基 本 原 理

在半径为  $r$  的微盘电极上, 对于可逆反应  $R \rightleftharpoons O + ne$ , 在扫速不太大时, 单扫描稳态极限电流为<sup>[6]</sup>:

$$I_d = 4nFc^*Dr \quad (2)$$

式中符号均为常规意义. 由 Fick 第一定律可得稳态扩散层厚度为:

$$\delta_{ss} = nF(\pi r^2)Dc^*/I_d = \pi r/4 \quad (3)$$

1991年7月14日收到. 国家自然科学基金和中国科学院应用化学研究所电化学分析开放研究实验室资助项目. 第 VII 报见分析化学, 1992, 20, 1000.

由式(3)及扩散层概念可得,微盘电极上电流公式为:

$$I_{a(E)} = nFA D_R (c_R^* - c_R^s) / \delta_{ss} = KnFD_R (c_R^* - c_R^s) / r \quad (4)$$

$$I_{c(E)} = -KnFD_O c_O^s / r \quad (5)$$

式中  $K$  为常数,  $R$  为还原态,  $O$  为氧化态,  $c_R^s$  及  $c_O^s$  为  $O$  与  $R$  的表面浓度, 它们与电位有关, 由 Nernst 方程给出.

微盘电极上的边缘效应不但使电流密度增加, 还使单扫描伏安图与 DC 极谱图相同. 并且, 由于快速传质, 电极表面生成的产物迅速扩散, 不留下电极反应的“痕迹”. 循环扫描时发生相同的电极反应, 电极表面始终保持始态, 故循环伏安曲线重合, 而反应类型则取决于溶液中始态物质. 当扫描速率增大后, 反应速率大于扩散传质速率, 产物在电极表面有积留, 曲线包含两种电极反应, 循环伏安曲线不再重合, 形成了所谓“滞后环”. 滞后环的大小与扫描速度有关. 如产物的形成速率远大于扩散传质速率则产生普通的循环伏安曲线.

在循环扫描时, 第一次正向扫描(阳极化)电流为:

$$(I_{a(E)})_a = I_{O(E)} + (I_{z(E)})_a \quad (6)$$

而负向扫描电流则包含三部分:

$$(I_{c(E)})_a = (I_{O(E)})' + I_{R(E)} + (I_{z(E)})_c \quad (7)$$

式中  $I_z$  为充电电流,  $I_O$  为氧化电流,  $I_R$  为还原电流. 在相同电位下, 稳态传质时,

$$I_{O(E)} = (I_{O(E)})' = I_{a(E)}$$

在同一扫描下,  $(I_{z(E)})_a = (I_{z(E)})_c = I_{z(E)}$ , 并可由空白溶液的循环伏安图求得. 已知:

$$I_z = C_d dE/dt = C_d v, \quad (I_z)_a = C_d v, \quad (I_z)_c = -C_d v,$$

空白溶液正反扫描的电流之差为:

$$\Delta I = (I_z)_a - (I_z)_c = 2C_d v \quad (8)$$

作  $\Delta I-v$  关系图, 其斜率的一半即为  $C_d$  值. 由式(6)及(7)可求得  $I_{R(E)}$ .

由式(4)可知,

$$(I_a)_a = KnFD_R c_R^* / r \quad (9)$$

在极限电流时,  $c_R^s = 0$ , 电极上氧化生成的产物浓度为  $c_O = c_R^*$ , 由于滞留效应, 在电位正向扫描过程中生成的  $c_O$  一部分离开电极表面, 另一部分留在电极表面未来得及扩散的  $O$  便在电位负扫过程中还原, 产生的电流由式(5)给出, 由式(4)及(5)可得:

$$c_R^s = I_{c(E)} c_R^* / (I_a)_a \quad (10)$$

式中  $I_{c(E)}$  即为上述求得的  $I_{R(E)}$ . 定义: 在扫描过程中, 滞留在反应层内那部分产物浓度与生成的产物原始浓度之比为滞留比  $K_s$ , 即:

$$K_s = c_O^s / c_O = I_{R(E)} / (I_a)_a \quad (11)$$

显而易见, 滞留效应是形成偏离理想稳态曲线的滞后环的原因, 它与电位扫描速率, 电极半径及  $D$  等因素有关. 它与扫描速率的关系上, 表现在滞留效应与逆向还原反应发生的时间也即是产物扩散的时间关系上. 根据 Einstein-Smoluchovsky 的扩散统计理论, 一个扩散系数为  $D$  的质点, 在时间  $t$  内, 所走的平均距离为:

$$\Delta = (2Dt)^{1/2} \quad (12)$$

这里的  $t$  由反应时间给出<sup>[7]</sup>:

$$t = RT / Fv \quad (13)$$

可见  $v$  越大,  $t$  越短,  $\Delta$  越小, 滞留效应越大. 假如产物粒子扩散远离电极的距离大于扩散层厚度时便不再能回电极上发生逆向还原反应, 那么能参加电极反应的产物与生成的产物之比

则为:

$$\delta_{ss}/\Delta = \pi r (Fv/32DRT)^{1/2} \quad (14)$$

可见滞留比与  $v^{1/2}$  及  $r$  成正比, 与  $D^{1/2}$  成反比, 与式(1)有同样的关系. 当  $r$  很大时, 扩散层厚度为  $(\pi Dt)^{1/2}$ , 式(14)不再适用. 常规电极甚至在低扫描速率下滞留比也接近 1, 出现通常的循环伏安图.

## 实 验

**仪器与试剂** Polarecord E506, VA-Scanner E612 (Metrohm Co. 瑞士), XJP821-B 型新极谱仪 (江苏电分析仪器厂), 3036X-Y 记录仪 (四川仪表厂), 超级恒温槽 (重庆试验设备厂). 乙腈 (A.R.) 二次蒸馏提纯<sup>[8]</sup>.  $(C_4H_9)_4NClO_4$  用  $(C_4H_9)_4NBr$  (A. R.) 和  $HClO_4$  (A. R.) 参照文献[9]制备, 并进行二次重结晶纯化. 二茂铁 (A. R.).

**电极** 碳纤维微盘电极为工作电极, Pt 为对电极, 参比电极用饱和 KCl 与  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $(C_4H_9)_4NClO_4$  乙腈溶液的双盐桥构成. 碳纤维微电极 (半径为  $5 \mu\text{m}$ ) 用文献[10]方法制得, 磨平后, 用  $Al_2O_3$  抛光、超声波清洗.

**方法** 取 5 mL 乙腈加入适量的  $(C_4H_9)_4NClO_4$  支持电解质和二茂铁 (浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 在  $N_2$  气氛下, 在  $20^\circ\text{C}$  温度下进行循环伏安扫描 ( $0 \rightarrow +1.0\text{V}$ ).

## 结果与讨论

**微盘电极上充电电流与比电容** 改变扫描速度, 作空白溶液的循环伏安曲线, 充电电流  $I_x$  随扫描速度增加而增加.  $\Delta I_x - v$  关系如图 1 所示. 由图可知  $\Delta I_x$  与  $v$  成线性关系, 且过原点, 说明扫描过程中  $dC_d/dt \rightarrow 0$ , 由式(8)可知直线斜率的一半即为电极的双电层电容. 测定结果如表 1 所示, 表明在同样条件下制得的电极的比电容相近, 并与文献[11]的结果一致. 由于微盘电极面积很小, 表面双电层电容低, 因此它具有很小的电容电流.

表 1 微盘电极的比电容测定结果 (六次平均值, 条件同图 1)

电极号	电容平均值	比电容平均值	标准偏差	比电容总平均
I	26.8 pF	$33.9 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	5.1%	$30.7 \mu\text{F}/\text{cm}^2$
II	24.3 pF	$30.8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	1.8%	
III	21.7 pF	$27.5 \mu\text{F}/\text{cm}^2$	2.8%	

**微盘电极上的逆向还原电流** 如前所述, 微盘电极上的循环伏安图随扫描速度增加形成滞后环 (如图 2 所示). 在负向扫描时, 电极过程包含反应物的氧化电极反应以及产物在电极上发生的还原反应, 因而它包含氧化电流, 还原电流以及电容电流. 前节已经看出, 电容电流相对于 Faraday 电流可以忽略, 因而测出的电流可看成是 Faraday 电流. 式(6)、(7)可知, 正向扫描与负向扫描的电流之差在忽略电容电流时即是逆向还原反应所产生的电流. 用此原理测得的二茂铁在碳纤维微盘电极上不同扫描速度下的逆向还原反应电流如表 2 所示. 结果表明, 扫描速度增加, 逆向电流增大, 而且对每个扫描速度, 在半波电位处还原电流都出现最大值. 这是由于在正向扫描过程生成的产物 (浓度  $c_0^s$ ) 在负向扫描过程中不断向主体溶液扩散, 留在电

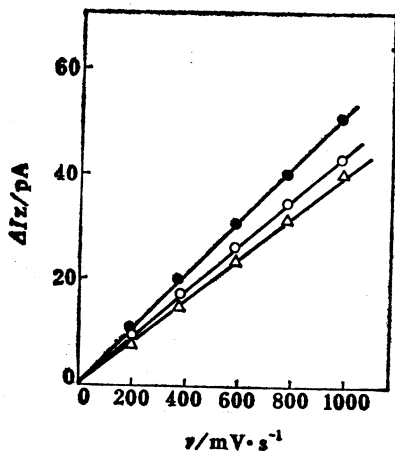


图1  $\Delta I_a$ - $\nu$  关系图  
在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$  的空白  
乙腈溶液中

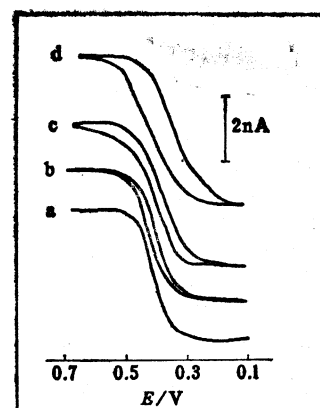


图2 碳纤维微电极的循环伏安图  
 $\nu$ : a) 5; b) 100; c) 400; d) 800 mV/s  
[Fe] =  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$  乙腈溶液中

表2 负向扫描时还原电流  $i_r$  (nA) 的测定结果 (条件同图2)

$\nu$ (mV/s)	5	20	40	60	80	100	200	400	600	800	1000
0.30	0.000	0.013	0.019	0.028	0.042	0.045	0.068	0.087	0.167	0.223	0.334
0.35	0.000	0.031	0.123	0.131	0.185	0.199	0.340	0.537	0.695	0.738	0.958
0.40	0.000	0.117	0.216	0.397	0.376	0.469	0.638	0.961	1.20	1.39	1.66
0.42	0.000	0.173	0.251	0.334	0.405	0.476	0.680	1.00	1.25	1.44	1.69
0.45	0.000	0.105	0.197	0.246	0.329	0.363	0.568	0.808	1.02	1.26	1.40
0.50	0.000	0.016	0.033	0.071	0.108	0.119	0.221	0.380	0.556	0.638	0.750
0.55	0.000	0.003	0.010	0.033	0.048	0.056	0.070	0.118	0.200	0.278	0.408
0.60	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.016	0.037	0.089
氧化极限电流	4.18	4.18	4.18	4.18	4.18	4.25	4.25	4.37	4.63	4.65	4.69

极上的浓度为  $c_0^s$ , 在负向扫描开始时,  $c_0^s$  最大, 但电位较正, 还原速度最慢,  $i_r$  小; 随电位负移,  $c_0^s$  减小, 还原速度指数增加, 使还原电流  $i_r$  增加; 在半波电位 (0.420 V) 后, 电位继续负移, 尽管还原反应速率增加, 但此时  $c_0^s$  由于正向反应速率减小以及产物的扩散而变得更小, 从而使还原电流回落, 并渐渐变成“零”。扫描速度增加, 同一电位下的还原反应电流也增加, 这是由于扫描速率增加, 扫描到达这一电位所需时间减小, 因此产物向主体溶液扩散的量变小,  $c_0^s$  增加。

**圆盘电极的滞留比** 从表2及式(11)可计算得表观滞留比 (如表3), 它表示了产物在电极表面反应层内保留的程度。可以看出, 测出的  $K_s$  也是在半波电位 (0.420 V) 处最大, 随扫描速率增加而增大。这也是由于还原电流是由电位及保留在反应层内产物的浓度决定的。

**滞留比的数据分析** 当  $r$  很小时, 式(1)中第一项可忽略,  $i_r/i_c$  正比于  $r\nu^{1/2}$ ,  $r$  一定时, 则与  $\nu^{1/2}$  成正比。本文推导的式(14)也给出滞留比与  $\nu^{1/2}$  及  $r$  成正比。滞留比与  $\nu^{1/2}$  实验关系

表 3 产物在负向扫描时的表现滞留比(条件同图 2)

$v$ (mV/s)	5	20	40	60	80	100	200	400	600	800	1000
0.30	0.000	0.0031	0.0045	0.0067	0.010	0.011	0.016	0.020	0.036	0.048	0.071
0.35	0.000	0.0074	0.026	0.031	0.044	0.047	0.080	0.12	0.15	0.18	0.20
0.40	0.000	0.028	0.052	0.071	0.090	0.10	0.15	0.22	0.26	0.30	0.35
0.42	0.000	0.042	0.060	0.080	0.097	0.11	0.16	0.23	0.27	0.31	0.36
0.45	0.000	0.025	0.047	0.059	0.079	0.085	0.13	0.18	0.22	0.27	0.30
0.50	0.000	0.0038	0.008	0.017	0.026	0.028	0.052	0.087	0.12	0.14	0.16
0.55	0.000	0.0007	0.0024	0.0079	0.011	0.013	0.016	0.027	0.043	0.060	0.087

表 4 不同半径电极上  $\delta_{ss}/\Delta$  值与扫描速度的理论关系

$v$ (mV/s)	20	60	100	200	400	600	1000	$\delta_{ss}/\Delta=1$ 时 $v$ 值(mV/s)
半径( $\mu\text{m}$ )								
20	0.199	0.347	0.447	0.663	0.895	1.10	1.42	517
10	0.0995	0.173	0.223	0.317	0.248	0.550	0.710	1939
5	0.0497	0.0867	0.112	0.158	0.224	0.275	0.355	7759
2	0.0199	0.0347	0.0447	0.0633	0.0895	0.110	0.142	49840
1	0.0100	0.0173	0.0223	0.0317	0.0248	0.0550	0.0710	193980
0.5	0.0050	0.0087	0.0112	0.0158	0.0224	0.0275	0.0355	798000
$\delta_{ss}/\Delta=1$ 时半径 $r$ 值( $\mu\text{m}$ )	100	58	45	33	22	18	14	

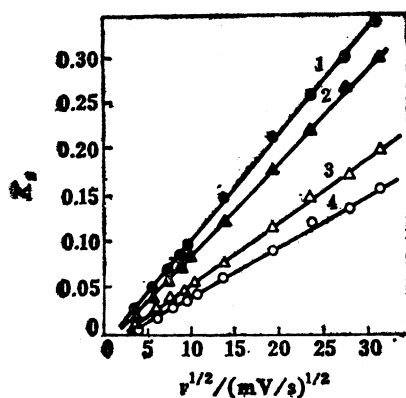


图 3 表现滞留比与  $v^{1/2}$  的关系

1—0.40 V; 2—0.45 V; 3—0.35 V; 4—0.50 V, 条件同图 2

如图 3. 可知实验测得的  $K_s$  与  $v^{1/2}$  有很好的线性关系, 验证了式(1)及(14)所给出的关系.

将  $D=2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  代入式(14), 可得不同半径及不同扫速时的  $\delta_{ss}/\Delta$  值(如表 4). 从表 3 及表 4 可看出, 在半径为  $5 \mu\text{m}$  时的  $\delta_{ss}/\Delta$  计算值与半波电位(0.420 V)下二茂铁反应

产物的表观滞留比相近。在半波电位下,  $(K_s)_{\text{表观}}-v^{1/2}$  直线斜率为 0.362, 而  $\delta_{ss}/\Delta$  的计算值  $-v^{1/2}$  关系斜率为 0.354; 在  $v=1000$  mV/s 时,  $(K_s)_{\text{表观}}=0.358$ ,  $\delta_{ss}/\Delta=0.355$ , 这一结果不但验证了式(14), 而且可以暗示, 在半波电位下, 测得的表观滞留比即为理论滞留比。

表 4 中电极直径为  $40 \mu\text{m}$ , 在  $v>517$  mV/s,  $\delta_{ss}/\Delta>1$ , 这与理论分析偏离, 因为此时的传质过程既有非线性扩散, 也有线性扩散, 扩散层厚度已不能用式(3)计算, 因此式(14)已不适用。表 4 中给出了不同半径下  $\delta_{ss}/\Delta$  为 1 的扫速值, 它说明在此半径和扫速时, 线性扩散占优势, 已是非稳态过程了。计算结果还表明:  $r=4 \mu\text{m}$  的极限速度为 12 V/s, 与文献[3]在  $v=10$  V/s 出现峰状伏安图相近; 而  $v=50$  mV/s 时的极限半径为  $64 \mu\text{m}$ , 与文献[3]用  $r=81 \mu\text{m}$  的电极出现峰的结果也是一致的。

### 参 考 文 献

- [1] Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **1981**, *5*, 1125A.
- [2] 鞠焜先, 陈洪渊. 化学传感器, **1990**, *10*(1)1.
- [3] Galus, Z.; Schenk, J. O.; Adams, R. N., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1982**, *135*, 1.
- [4] Reller, H.; Kirowa-eisner, E.; Gileadi, E., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1982**, *133*, 65.
- [5] Cassidy, J.; Ghorghchian, J.; Sarfarazi, F.; Smith, J.; Pons, S., *Electrochem. Acta*, **1986**, *31*, 629.
- [6] Aoki, K.; Akimoto, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H.; Osteryoung, J., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1984**, *171*, 219.
- [7] Allen, H.; Hall, O.; Naphali, A.; Psalti, I.; Walton, N. J., *Anal. Chem.*, **1989**, *16*, 2200.
- [8] Coetzee, J. F., *Anal. Chem.*, **1962**, *34*, 1139.
- [9] Kolthoff, I. M., Coetzee, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 870.
- [10] 陈洪渊, 鞠焜先, 化学传感器, **1988**, *8*(4), 34.
- [11] Feng, Jianxing; Brazell, M.; Renner, K.; Kasser, R.; Adams, R. N., *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 1863.

## Investigation on Microelectrode

### VIII. The Retention Effect of Voltammogram at Microdisk Electrode

Ju, Huang-Xian Chen, Hong-Yuan\* Gao, Hong  
(*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008*)

#### Abstract

The edge effect and specific double-layer capacitance at microdisk electrode were studied by means of cyclic sweep voltammetry. The concept of retention effect was proposed to describe the degree of deviation between actual voltammetric curve and ideal steady state curve at microdisk electrode and to explain the cause which brings about the separation between forward and reverse sweeps at cyclic voltammetric curve. The formulae for calculating the ratio of retention and the concentrations of reactant and product in reaction area on surface of microdisk electrode were also presented. The ratio of retention is proportional to square root of scan rate. The experimental results can be satisfactorily explained by the theoretical calculation.