

微 电 极 研 究

XV. 微带电极及阵列微带电极上的扩散

鞠焯先 陈洪洲* 高 鸿

(南京大学化学系, 南京, 210008)

本文讨论了微带电极的计时电流、扩散层与时间的关系; 研究了微带阵列电极的扩散层交叠情况及其对计时电流的影响; 进而对微带阵列电极上电极间的屏蔽效应进行了研究, 屏蔽效应与电解时间、电极间距离及电极宽度有关, 用已有的实验结果验证了本文的理论分析。

关键词: 微带电极; 阵列微带电极; 扩散; 屏蔽效应。

超微电极有许多引人入胜的特性^[1]。由于非线性扩散增加了它的传质速率, 从而增加了电解电流, 并使电极过程很快达到稳态^[1, 2], 因而可进行电极过程的快速循环伏安研究^[3]。微盘和微带电极都有强烈的边缘效应^[4, 5]。微盘和微柱电极的理论研究已取得很大进展^[2]。Aoki^[6, 7]及Cope^[8]对微带电极的计时安培及线性扫描也有研究。有关微带阵列电极的应用已有所发展^[9, 10], Aoki^[11]曾对梳形对插阵列电极的电流作过研究, Scharifker^[12]研究了微盘阵列电极的扩散层交叠情况, 但有关微带阵列电极的传质过程及其扩散电流的研究还未见报道。本文研究了微带电极的扩散层、微带阵列电极的扩散层交叠及其对电流的影响; 讨论了微带电极间的屏蔽效应与电解时间及电极结构的关系; 推导了屏蔽因子 S_r 的计算公式, 理论计算结果与文献[9]的实验结果一致。

理 论

单微带电极上的扩散层 根据扩散电流与扩散层厚度 δ 的关系: $i = nFADC/\delta$ 可知:

$$\delta = nFADC/i \quad (1)$$

在镶嵌式电极上的扩散除了半无限线性扩散外, 还存在径向扩散, 扩散电流为^[5]:

$$i = nFACD^{1/2}/(\pi t)^{1/2} + nFCDP/2 = i_{\text{cote}} + nFCDP/2 \quad (2)$$

在微带电极上, Amatore^[13]指出: 对于简单的电极反应, 在伏安曲线趋于阶梯形即在准稳态时, 微带电极与半柱电极的扩散很相似。Aoki^[6]则认为当电解时间较长时, 微带电极的截面上等浓度线近似于圆环, 并把截面上的扩散方程用极坐标表示, 得出一系列结论^[6, 7]。Coen^[5]等也认为长时间电解后微带电极的扩散场近似于半柱电极, 并且在 $\theta = 4Dt/W_e^2 < 1.8$ 和 $30 < \theta < 100$ 时, 电流分别为:

$$i_1 = nFDCA [1/(D\pi t)^{1/2} + 1/W_e] = nFDW_e L [1/(D\pi t)^{1/2} + 1/W_e] \quad (3)$$

$$i_2 = nFDCL [5.553/\ln \theta - 6.791/(\ln \theta)^2] \quad (4)$$

式中 W_e 为电极宽度, L 为电极长度, 其它为常规意义。Aoki 等通过数字模拟得到了在大范围 ($\theta' = Dt/W_e^2 < 10^8$) 内统一的电流公式^[6]:

1991年7月30日收到。第XIV报见高等学校化学学报, 待发表。本文为国家自然科学基金和中国科学院长春应用化学研究所电分析化学开放研究室资助的项目。

$$\delta_3 = nFDCL\{(\pi\theta')^{-1/2} + 0.97 - 1.10 \exp[-9.90/\ln(12.37\theta')]\} \quad (5)$$

由(1)及(3), (4), (5)可得在 $\theta < 1.8$, $30 < \theta < 100$ 及 $\theta' < 10^8$ 时的扩散层厚度分别为:

$$\delta_1 = (\pi Dt)^{1/2} W_e / [(\pi Dt)^{1/2} + W_e] \quad (6)$$

$$\delta_2 = W_e / [5.553/\ln \theta - 6.791/(\ln \theta)^2] \quad (7)$$

$$\delta_3 = W_e / \{(\pi\theta')^{-1/2} + 0.97 - 1.10 \exp[-9.9/\ln(12.37\theta')]\} \quad (8)$$

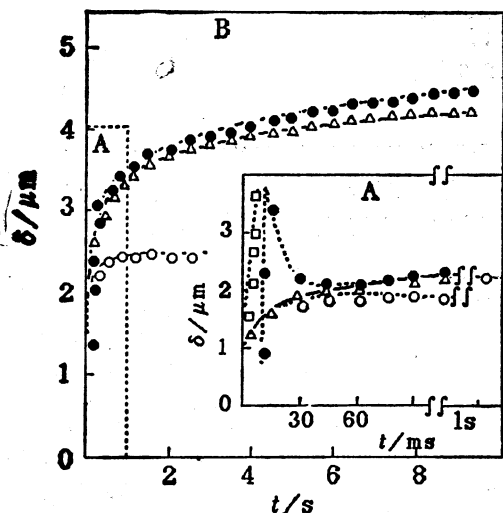


图1 扩散层厚度与时间的理论关系
 $D = 7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $W_e = 2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$, “实线”为适用范围, A: $0-90 \text{ ms}$; B: $0-10 \text{ s}$. \square 为 $\delta_c = (\pi Dt)^{1/2}$; \circ 为(6)式; \bullet 为(7)式; \triangle 为(8)式

由图1可看出: δ 随时间增加而增加, 并且由于边缘效应, δ 变得比 Cottrell 扩散层厚度小得多. 由(3), (4)和(5)的适用条件可得在图注参数下, 它们分别适用于 $t < 4 \times 10^{-3} \text{ s}$, $0.066 \text{ s} < t < 0.22 \text{ s}$ 和 $t < 8.8 \times 10^5 \text{ s}$. 在这些条件下, δ_1 与 δ_3 , δ_2 与 δ_3 分别接近. 计算结果表明当 t 很短 ($\theta < 3 \times 10^{-5}$) 时, δ_1 及 δ_3 都趋于 $\delta_c = (\pi Dt)^{1/2}$, 因而此时的扩散接近平面半无限扩散; 当时间大于 $1 \times 10^{-3} \text{ s}$ 时, 就显示出强烈的边缘效应, δ 也变得比 Cottrell 扩散层厚度小得多. $t > 4 \times 10^{-3} \text{ s}$ 时即开始向半柱扩散的模型转化, 当 $t > 6 \times 10^{-2} \text{ s}$ 时完全可近似为半柱扩散.

与微盘电极不同, 微带电极只有当 θ 很大时, 时间的变化所引起的电流的变化才很小, 以致时间的变化可以忽略, 这时就出现准稳态, 在线性电位扫描中可出现阶梯形曲线.

微带阵列电极的扩散层 图2表明, 随着电解时间增加, 扩散层厚度增加. 电极间的扩散层将发生交叠. 在极短的时间 ($\theta < 3 \times 10^{-5}$) 内, 为平面扩散, 扩散层无交叠, 扩散带面积 S 为 $W_e L$. 当 t 增加, 扩散层厚度由(8)给出. 如果 $\delta < W/2$, 扩散层没有交叠, 扩散带面积为 $S = \pi \delta_3 L$; 如果 $\delta > W/2$, 扩散层部分交叠, 电极被扩散带覆盖的实际总面积小于单个电极上扩散带的面积之和, 此时总电流低于单个微带电极的电流之和.

微带阵列电极的扩散电流 假定 m 个微带电极构成微带阵列电极, 那末, 扩散电流有三种

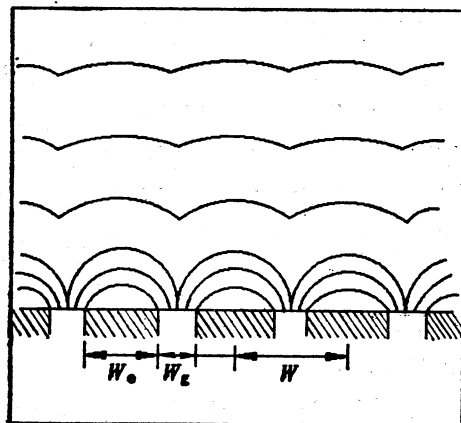


图2 微带阵列电极的扩散层模型
 W_e 为电极宽度; W_g 为电极间边缘距; W 为电极间中心距; 弧线为不同电解时间的扩散层轮廓

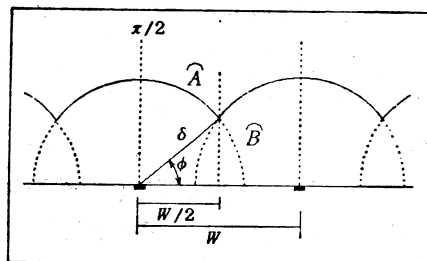


图3 扩散层交叠时的剖面模型
 \hat{A} 为实线的弧长; \hat{B} 为虚线的弧长; δ 为扩散层厚度

情况:

1) $\delta < W/2$ 时, 扩散层没有交叠, 总电流为单微带电极单独存在时的电流之和.

2) $\delta > W/2$ 时, 扩散层部分交叠, 为了处理实际的电极, 可把此时的扩散场近似为半柱扩散. 为简化起见, 设扩散带覆盖模型如图 3 所示, 每个电极上的扩散带面积为 $S = \hat{A}L$, 图中

$$\hat{A} = \pi\delta - 2\hat{B}, \quad \hat{B} = \psi\delta, \quad \psi = \arctan\{[\delta^2 - (W/2)^2]^{1/2}/(W/2)\} \quad (9)$$

因此:

$$S = \{\pi\delta - 2\delta \arctan\{[\delta^2 - (W/2)^2]^{1/2}/(W/2)\}\}L \quad (10)$$

由(5)及(10)式可得 m 条微带阵列电极的总电流为:

$$\begin{aligned} \dot{i}_t = mnFDCL\{(\pi\theta')^{-1/2} + 0.97 - 1.10 \exp[-9.9/\ln(12.37\theta')]\}\{1 - \\ \{2 \arctan\{[W_e^2/\{(\pi\theta')^{-1/2} + 0.97 - 1.10 \exp[-9.9/\ln(12.37\theta')]\}^2 \\ - (W/2)^2]^{1/2}/(W/2)\}\}/\pi\} \end{aligned} \quad (11)$$

3) 极限情况, $\psi \rightarrow \pi/2$, 扩散层完全交叠, 此时电极可看成是总宽度为 mW , 长为 L 的半无限线性扩散的平面电极, 电流为:

$$\dot{i}_t = mnFDCL(W_e + W_g)/(\pi Dt)^{1/2} \quad (12)$$

微带阵列电极的屏蔽效应 在电解过程中, 由于各电极的扩散带互相交叠而使电流降低, 这一现象称为屏蔽效应, 其降低程度可用屏蔽因子 S_r 表示:

$$S_r = 1 - \dot{i}_t / \sum_{j=1}^m \dot{i}_j \quad (13)$$

式中 \dot{i}_j 为单个电极存在时的电流, \dot{i}_t 为微带阵列电极的总电流. 从前面的讨论可知, 屏蔽因子实际上反映了被交叠的部分与扩散带总面积之比. 对于 $m(m \rightarrow \infty)$ 个微带电极组成的阵列电极, 屏蔽因子为:

$$S_r = 2\psi/\pi \quad (14)$$

即:

$$\begin{aligned} S_r = \{2 \arctan\{[W_e^2/\{(\pi\theta')^{-1/2} + 0.97 - 1.10 \exp[-9.9/\ln(12.37\theta')]\}^2 \\ - (W/2)^2]^{1/2}/(W/2)\}\}/\pi \end{aligned} \quad (15)$$

由此可见, 屏蔽效应与电解时间和电极的构型有关.

讨 论

由以上所得到的理论公式, 进行数学模拟, 可得一系列曲线, 现讨论如下:

微带电极的扩散层与 W_e 及 t 的关系 由图 4 可知, δ 随 W_e 增加的斜率随 t 的增大而增大. 在 t 较小时, δ 变化不大; W_e 愈小, δ 随 t 的变化愈小, 越易达到稳态.

屏蔽效应与 t 、 W_e 及 W_g 的关系 S_r 随时间增加而增加并很快趋于稳定(如图 5), W_e/W_g 越大, S_r 也越大. W_g 一定, S_r 随 W_e 变化有一最大值(图 6(1)). W_g 增大, S_r 很快 $\rightarrow 0$; t 愈小, $S_r = 0$ 时的 W_g 值也越小(图 6(2)).

电流与 W_e 、 W_g 及 t 的关系 由式(13)和图 5 可知, 微带阵列电极的电流与相同数目的单个微带电极的电流之和的差别随 t 增加而增大并趋于稳定, W_g 越小, 电流降低得也越多. 图 7 表明, W_g 固定时, \dot{i}_{st} 随 W_e 变化并有一最小值. 这些都与电极间的扩散层交叠及屏蔽效应有关.

与实验结果的比较 线性电位扫描的反应时间为^[10]:

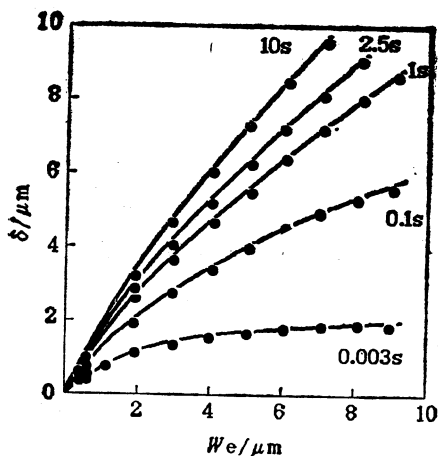


图4 δ 与 W_e 的关系
 $D=7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [式(8)]

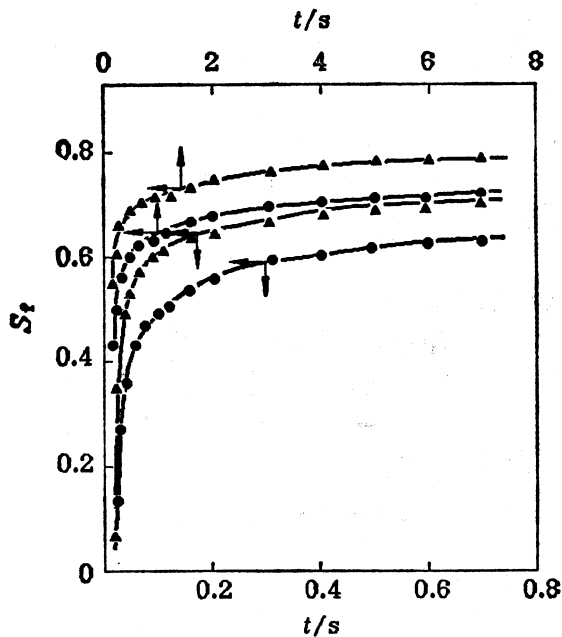


图5 S_t 与 t 的关系
 $D=7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $W_g=1 \mu\text{m}$, $W_e=2.5 \mu\text{m}$ (●);
 $W_g=0.2 \mu\text{m}$, $W_e=3.3 \mu\text{m}$ (▲)

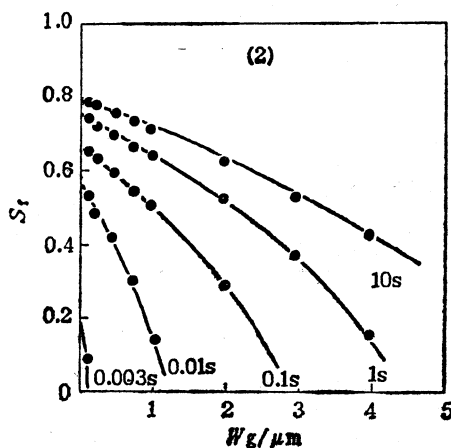
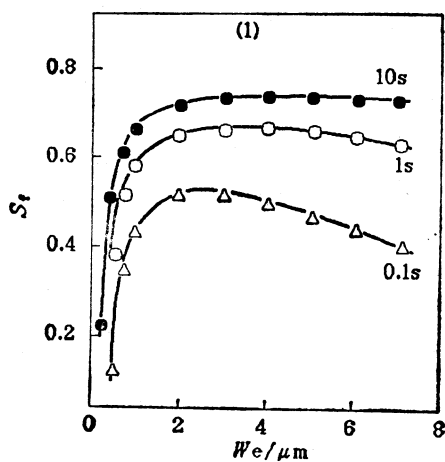


图6 微带阵列电极 S_t 与 W_e 及 W_g 的关系
 $D=7.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, (1) S_t - W_e , $W_g=1 \mu\text{m}$; (2) S_t - W_g , $W_e=2.5 \mu\text{m}$

$$t = RT/Fv \tag{16}$$

将(16)式代入(11)和(15)式可得微带阵列电极的理论电流和屏蔽因子。考虑到 m 为有限值，两边缘电极的扩散层只有一边与相邻电极的一边扩散层发生交叠。因此，平均屏蔽因子为：

$$S_t' = (m-1)S_t/m \tag{17}$$

本文对 $W_e=2.5 \mu\text{m}$ 、 $W_g=1 \mu\text{m}$ ，不同 m 值的阵列电极的屏蔽因子用(15)和(17)式进行理论计算，并与文献[9]在相同条件下，由实测的电流用(13)式计算求得屏蔽因子的实验值 (S_t)₁ 进行比较，其结果如表1所示。从表1可以看出：在由2条、3条、4条和8条微带电极组成间

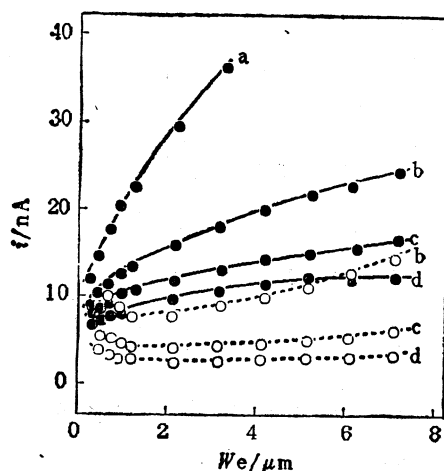


图7 微带阵列电极 i 与 t 及 W_e 的关系

$D=7.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. “虚线”有屏蔽效应;“实线”单独存在。
 $W_g=1 \mu\text{m}$, a) 0.003 s, b) 0.1 s, c) 1 s, d) 10 s

距为 $1 \mu\text{m}$ 的阵列电极上, 理论计算值与文献[9]的实测值很接近, 相对偏差较小; 2根相距为 $22 \mu\text{m}$ 的阵列电极, 屏蔽因子理应很小, 理论计算值亦为零, 而实验值却为 0.11, 这是由于文献[9]在对 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 体系进行循环扫描时, 邻近电极置零电位, 它降低了实测的电流 i_t , 从而使屏蔽因子的实测值均偏高. 文献[9]指出这种影响使工作电极的收集效率降低 7—10%. 注意到, $(S_t)_1 - S'_t$ 的值在 0.03—0.11 之间, 若对电流降低的实验因素进行修正, 理论值与实验值将会符合得更好.

表1 屏蔽因子的文献实验值与本文理论计算值*比较

电极数(支)	2	3	4	8	2
相邻电极的间距(μm)	1.0	1.0	1.0	1.0	22
理论计算结果(S'_t)	0.35	0.47	0.53	0.62	0
文献[9]实测值($(S_t)_1$)	0.39	0.54	0.56	0.72	0.11
$(S_t)_1 - S'_t$	0.04	0.07	0.03	0.10	0.11

* $D=7.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $W_e=2.5 \mu\text{m}$, $W_g=1.0 \mu\text{m}$, $v=10 \text{mV/s}$, $t=2.5 \text{s}$.

参 考 文 献

- [1] Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 1125A.
- [2] 鞠焜先; 陈洪渊, 化学传感器, **1990**, *10*(1), 1.
- [3] Mondenegro, M. I.; Pletcher, D., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *200*, 371.
- [4] Aoki, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *230*, 61.
- [5] Coen S.; Cope, D. K.; Tallman, D. E., *J. Electroanal. Chem.*, **1986**, *215*, 29.
- [6] Aoki, K.; Tokuda, K.; Matsuda, H., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *225*, 19.
- [7] Aoki, K.; Tokuda, K., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *237*, 163.
- [8] Szabo, A.; Cope, D. K.; Tallman, D. E.; Kovach, P. M.; Wightman, R. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *217*, 417.
- [9] Bard, A. J.; Crayston, J. A.; Kittlesen, G. P.; Shoa, T. V.; Wightman, R. M., *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 2321.
- [10] Shea, T. V.; Bard, A. J., *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2101.
- [11] Aoki, K.; Tanaka, M., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, *266*, 11.
- [12] Scharifker, B. R., *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, *240*, 61.
- [13] Amatore, C. A.; Fosset, B.; Deakin, M. R.; Wightman, R. M., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *225*, 33.

Investigation on Microelectrodes

XV. Diffusion on Microband and Microband-Array Electrodes

Ju, Huang-Xian Chen, Hong-Yuan* Gao, Hong

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract

The relationships of chronoamperometric current and diffusion layer with electrolysis time are discussed at microband electrode. The overlap between diffusion layer of microband electrode array and its effect on chronoamperometric current are studied, and the shielding effect on microband-array electrode is discussed. The shielding effect is relevant to the electrolysis time, the distance between electrodes and the electrode width. The theoretical analysis is in agreement with the experimental results in literature.