

微电极研究

Ⅶ. 微盘电极的传质速率研究

陈洪渊* 鞠焯先

(南京大学化学系, 南京, 210008)

摘要 用单电位阶跃和循环伏安法研究了微盘电极的边缘效应。建立了以常规旋转圆盘电极为参比 ν 的等传质的动力学模型,即在半径为 r 的微盘电极上的传质速率和电流密度与 $4.22D^{2/3}\nu^{1/3}r^{-2}$ rad/min的旋转圆盘电极相当,为各种电极传质性能的比较提供了依据,并为实验所证实。

关键词 微电极, 微盘电极, 边缘效应, 旋转圆盘电极, 传质。

1. 引言

由于微电极的边缘效应,使它具有许多独特的性质^[1,2]。Galus^[3], Reller^[4]及 Cassidy^[5]等对微电极的扩散规律作了理论研究。微电极具有很高的传质效率, Wightman^[1]指出半径为 $4\mu\text{m}$ 的微盘电极与 $30\,000\text{rad/min}$ 的旋转圆盘电极(RDE)的稳态电流密度相当,李长明^[6]得到 $r=0.5\mu\text{m}$ 的微盘电极上的稳态电流密度与 $1\,224\,000\text{rad/min}$ 的RDE相当。Osteryoung等^[7]的计算结果认为 $r=5\mu\text{m}$ 的微盘电极的传质效率与 $10\,000\text{rad/min}$ 的RDE相同。即使换算成相同的半径,上述结论也是很不一致的。为什么这些作者都拿RDE作对比,而结论却又大相径庭?原因之一是他们都仅对自己所假设的条件进行计算,缺乏统一的标准。事实上,文献^[7]在计算上有误。但是主要问题还不仅在于此,而是这些数据常被引用来说明微电极的传质效率,造成数据的混乱。因而有必要从理论上加以探讨,并进行实验验证,以便对微电极的边缘效应有进一步了解和应用。

本文以传质效率为依据,导出了等效传质的微盘电极半径与RDE转速关系的公式即半径为 r 的微盘电极上的传质效率与 $4.22D^{2/3}\nu^{1/3}r^{-2}$ (rad/s)的RDE相当。结果表明,在 $\nu=5\times 10^{-3}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $D=5\times 10^{-6}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$, $r=5\mu\text{m}$ 时, $\omega=50640\text{rad/min}$ 。同时用单电位阶跃法研究了微盘电极与RDE和玻碳电极上的电流密度关系。进一步阐明了微电极的边缘效应。

2 基本原理

在半径为 r 的微盘电极上,对于可逆反应 $R\rightleftharpoons O+ne$,在扫速不太大时的单扫描稳态伏安极限电流为^[8]:

$$I_d = 4nFC^*Dr \quad (1)$$

式中符号均为常规意义。由Fick第一定律可知稳态扩散层厚度为:

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

而稳态传质效率 $(m_{ss})_1$ 为:

$$(m_{ss})_1 = I_d/nFAC = 4D/\pi r \quad (3)$$

本文为国家自然科学基金资助项目。

RDE上传质效率($m_{i,i}$)₂为:

$$(m_{i,i})_2 = I_i/nFA_0 = 0.62D^{1/2}\omega^{1/2}v^{1/6} \quad (4)$$

于是, 传质效率相同的微盘电极的半径与旋转圆盘电极的转速关系为:

$$\omega = 4.22D^{2/3}v^{1/2}/r^2 \quad (5)$$

上式是统一的数学模型, 由(5)式可知, 相同电流密度时的 r 与 ω 关系, 与 D 和 v 有关。设 $v = 5 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, $D = 5 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, 那末, $r = 5 \mu\text{m}$ 对应于 $\omega = 844 \text{rad/min} = 50640 \text{rad/min}$ 。在上述 D, v 时, 若 $\omega = 10, 000 \text{rad/min}$, 只需 $r = 4.5 \mu\text{m}$ 。可见微盘电极上传质效率是很大的。这是由于微电极上的传质是非线性扩散, 扩散层厚度为(2)式, 而常规电极是线性扩散, 扩散层厚度为 $\delta = (\pi Dt)^{1/2}$, $\delta_{i,i}$ 与 δ_1 之比为:

$$\delta_{i,i}/\delta_1 = \pi^{1/2} r / 4 (Dt)^{1/2} \quad (6)$$

设无因次时间为 $\tau = 16Dt/\pi r^2$, 当 $\tau \gg 1$, $\delta_{i,i} \ll \delta_1$ 时, 是非线性扩散。当 $\tau \ll 1$, $\delta_{i,i} \gg \delta_1$ 时, 是线性扩散。非线性扩散增加了电极反应的电流密度, 微电极与常规电极的电流密度之比为:

$$i_{i,i}/i = 4D^{1/2}t^{1/2}/\pi^{1/2}r = \tau^{1/2} \quad (7)$$

如果 $D = 5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $r = 5 \times 10^{-4} \text{cm}$, $i_{i,i}/i = 10.1t^{1/2}$, 当 $t = 9 \text{s}$ 时, 微电极的电流密度是常规电极的30倍。并且 r 越小, 倍数越大。微电极与旋转圆盘电极上, 电流密度之比为:

$$i_{i,i}/i_{i,0} = 2.05D^{1/3}v^{1/6}/\omega^{1/2}r \quad (8)$$

它与 $\omega^{1/2}$ 及 r 成反比。电流密度相等时的旋转速率可由(5)给出。

3 实 验 部 分

3.1 仪器与试剂

Polarecord E506, VA-Scanner E612 (Metrohm, 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), ATA-1型旋转圆盘电极 (江苏电分析仪器厂)。示波器 (江苏扬中电子仪器厂), 超级恒温槽 (重庆试验设备厂), 超声波发生器 (上海超声波仪器厂)。乙腈 (A.R.) 经二次蒸馏提纯^[10]。N(C₄H₉)₄ClO₄ 用 N(C₄H₉)₄Br (A.R.) 和 HClO₄ (A.R.) 制备^[10], 并二次重结晶纯化。二茂铁 (A.R.)。

3.2 电积

碳纤维微盘电极^[11]为工作电极, Pt 为对电极, 参比电极用饱和 KCl 与 0.1 mol/L N(C₄H₉)₄ClO₄ 乙腈溶液的双盐桥构成。旋转圆盘电极用 Al₂O₃ 抛光, 清洗后使用。碳纤维微盘电极 ($r = 5 \mu\text{m}$) 磨平后, 用 Al₂O₃ 抛光, 并用超声波清洗。

3.3 实验方法

取 5 ml 乙腈加入适量的 N(C₄H₉)₄ClO₄ 支持电解质和二茂铁 ($1.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$), 在 N₂ 气氛下, 恒温 20°C 进行循环伏安 (0 ~ +1.0 V) 和计时安培实验。

4 结 果 与 讨 论

4.1 旋转圆盘电极的伏安响应

在上述条件下, RDE ($d = 3 \text{mm}$) 的循环伏安曲线如图 1 所示。转速增大, 传质速率提高, 伏安电流增加; 在固定扫速下, 逐渐变成台阶形曲线。在低扫速下, I 与 $\omega^{1/2}$ 有线性关

系。随着扫描速率增大，在低 ω 段偏离与 $\omega^{1/2}$ 的关系。因为在低 ω 时，扫速影响了电流。 ω 一定，随 v 增加，曲线出现峰形，而且，电流与 $v^{1/2}$ 成正比。此时的传质主要还是线性扩散。

4.2 碳纤维微电极伏安响应

在低扫速下循环伏安曲线的正反向扫描的台阶形曲线完全重合，如图2所示。这是典型的边缘效应，极高的传质效率使反应产物迅速离开电极表面而无积留。随着扫描速度增加，单位时间内反应的摩尔数增加，正反扫描曲线分离。如 v 继续增大，则出现常规的峰形曲线(图2B)，与旋转圆盘电极相类似。正反扫描曲线分离形成所谓“滞后环”，是由滞留效应引起的。由图2B可知，从测量的意义上来说，对于微电极即使在 $v = 50 \text{ V/s}$ 时仍是台阶形曲线，在 $v = 100 \text{ V/s}$ 时具有良好的峰，因而它可进行快速伏安测量。这对常规电极通常是难以实现的。作 I 与 $v^{1/2}$ 曲线(图3)可以看出，在 $v < 400 \text{ mV/s}$ 时， I 与 v 无关。当 $v > 400 \text{ mV/s}$ 时， I 才随 $v^{1/2}$ 而线性增加，与图1中旋转圆盘电极的c)与d)之间的情况相近。已知二茂铁在乙腈中扩散系数为 $2.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，乙腈的动力学粘度为 $4.37 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ (20°C)，由(5)可得 $\omega = 2289 \text{ rad/s}$ ，落在1560与2400 rad/s 之间，公式(5)在此得到了验证。

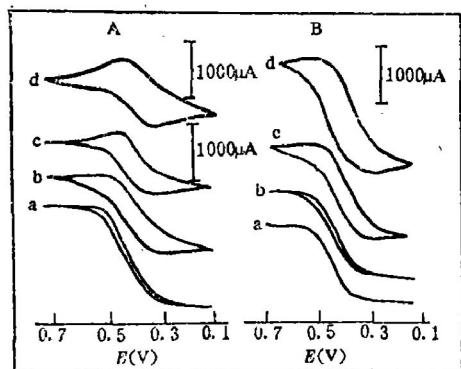


图1 旋转圆盘电极的循环伏安曲线

A) $v = 200 \text{ mV/s}$, $\omega = \text{a) } 0, \text{ b) } 400, \text{ c) } 1200, \text{ d) } 2400 \text{ r/s}$;
 B) $\omega = 1560 \text{ r/s}$, $v = \text{a) } 20, \text{ b) } 100, \text{ c) } 400, \text{ d) } 800 \text{ mV/s}$.

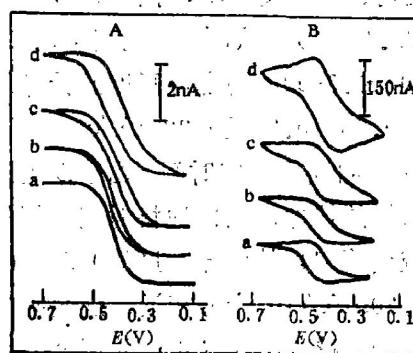


图2 微电极的循环伏安图

A) $v = \text{a) } 5, \text{ b) } 100, \text{ c) } 400, \text{ d) } 800 \text{ mV/s}$;
 B) $v = \text{a) } 35, \text{ b) } 50, \text{ c) } 80, \text{ d) } 100 \text{ V/s}$.

4.3 计时安培曲线

图4是二茂铁的 $i \sim t$ 曲线。在微电极上(4A)，电流很快达到稳定值。电位增加，电流增大，并达到最大值，与单扫描曲线电流与电位的的关系一致。在常规玻碳电极上， i 随 $t^{1/2}$ 而递减，在很长时间才达稳定值(图4B)。RDE上，转速 ω 越大，越易达稳定值，且 i 随 $\omega^{1/2}$ 线性增加(图5)。当 $\omega > 3000 \text{ rad/s}$ 时，电流达稳定值的时间极短。比较图4A与图4C可以看出，微电极达稳定值的时间与RDE在旋转速率在1560 rad/s 与2400 rad/s 之间的情况基本一致，反映了(5)及(8)式的真实性。

4.4 电流密度的关系

由(7)式可得二茂铁在半径为 $5 \mu\text{m}$ 的微盘电极与常规玻碳电极上的电流密度之比为：

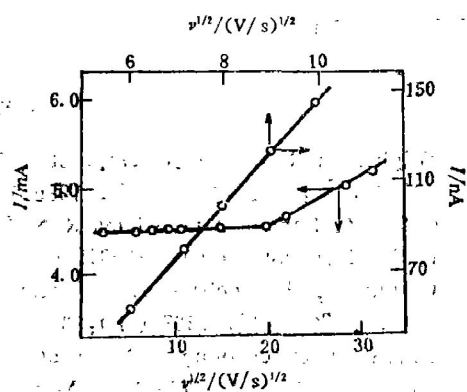


图3 微电极上 $I \sim v^{1/2}$ 关系
 条件同图1.

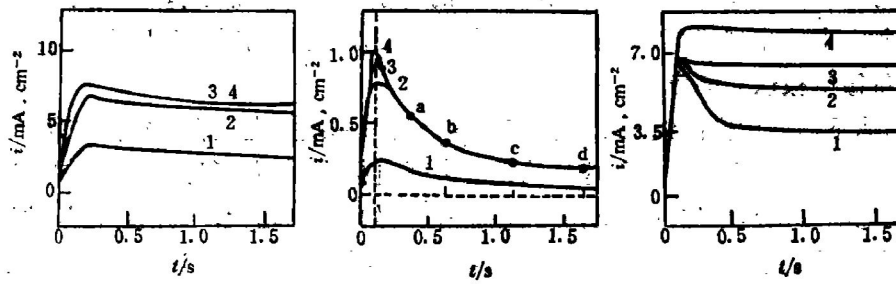
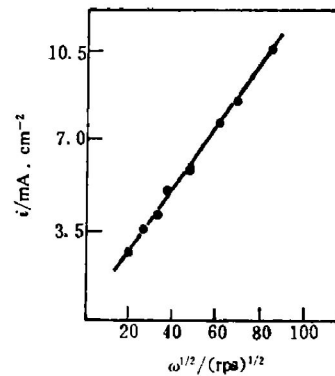


图4 计时安培曲线

A) 微电极, B) 玻碳电极, C) 旋转圆盘电极. A) B) 电位控制在:
 1) 0.4V, 2) 0.5V, 3) 0.6V, 4) 0.7V. C) 电位控制在0.8V,
 旋转速率 $\omega = 1$) 400, 2) 1560, 3) 2400, 4) 4000rad/s.

$$i_{\infty}/i = 22.1t^{1/2} \quad (9)$$

从图4A(3,4)可以测得二茂铁的极限稳态电流密度 i_{∞} 为6mA/cm², 代入(9)式可得:
 $i = 6/(22.1t^{1/2})$, 从而可以求得 $t = 0.25, 0.5, 1.0$ 和 1.5 sec时的电流密度的计算值分别为0.54, 0.38, 0.27及0.22mA/cm², 这些值与图4B实验曲线上相应时间(由于双电层的充电和记录仪的惯性, 近似地将时间座标的零点从峰电流处算起)的电流密度值0.53, 0.35, 0.25和0.20mA/cm²十分相近, 这表明(7)与(9)式的正确性. 由(8)式可得二茂铁 $i_{\infty}/i_{d,c} = 47.8/\omega^{1/2}$ 的理论计算值, 从图5可得旋转圆盘电极的 $i \sim \omega^{1/2}$ 曲线斜率为0.123, 于是从实验结果可得 $i_{\infty}/i_{d,c} = 48.7/\omega^{1/2}$, 两者基本一致, 因而(8)式得到了验证, 也相当于验证了(5)式.

图5 旋转圆盘电极 $i \sim \omega^{1/2}$ 关系曲线
 $t = 1.5s$

5 参 考 文 献

- 1 Wightman R M. *Anal. Chem.*, 1981, 53, 1125A
- 2 鞠焯先, 陈洪渊. 化学传感器, 1990, 10(1):1
- 3 Galus Z, Schenk J O, Adams R N. *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135:1
- 4 Reller H, Kirowa-eisner E, Gileadi E. *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 138:65
- 5 Cassidy J, Ghorghchian J, Sarfarazi F, Smith J, Pons S. *Electrochem. Acta*, 1986, 31:629
- 6 李长明. 化学通报, 1987, (1):33
- 7 Lin, Sinru, Osteryoung R A. *Anal. Chem.*, 1988, 60:1845
- 8 Aoki K, Akimoto K, Tokuda K, Matsuda H, Osteryoung J. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 171:219
- 9 Coetzee J F. *Anal. Chem.*, 1962, 24:1139
- 10 Kolthoff I M, Coetzee J F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 79:870
- 11 陈洪渊, 鞠焯先. 化学传感器, 1988, 8(4):34

(收稿日期: 1991年7月24日; 修回日期: 1991年12月28日)

Investigation on Microelectrodes

突和哈特台宝衡哈奈密款需天

VII. Study of Mass Transfer Rate on Microdisk Electrode

或部合器数法哈味不部不

Chen Hongyuan*, Ju Huangxian

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract The edge effect of microdisk electrode was studied by single potential step method and cyclic voltammetry. The kinetic model of equal mass transfer using the usual rotating disk electrode as reference was established, i.e., the mass transfer coefficient and current density at a microdisk electrode with a radius of r are corresponding to those at a rotating disk electrode with a rotating rate ω of $4.22D^2/3\nu^{1/3}/r^2$ rad/s. It offers the objective criteria for the comparison of mass transfer behaviour of various electrodes, and has been experimentally verified.

Keywords Microelectrode; Microdisk electrode; Edge effect; Rotating disk electrode; Mass transfer.

(Received July 24, 1991, Revised December 26, 1991)