

微电极研究(X)*

——微盘电极上稳态过程导数伏安法

鞠焜先 陈洪渊 高 鸿

(南京大学化学系, 南京, 210008)

摘要 本文研究了微盘电极上单扫描、一次导数、二次导数及三次导数的稳态扩散电流方程。一次导数的电流峰与扫描速率 v 成正比, 二次导数及三次导数的电流峰分别与 v^2 、 v^3 成正比, 从而提高了响应灵敏度。通过它们的波形可以很方便地求得电极反应的标准电极电位, 判断反应的可逆性。用碳纤维微盘电极进行了验证, 结果与理论方程一致。

关键词 微盘电极 碳纤维微电极 稳态伏安法 线性扫描伏安法 导数伏安法

由于微电极的实用价值高致使它的理论研究日益增多^[1~6]。Koichi Aoki 等^[1]报道了微电极上可逆、准可逆及不可逆过程的线性扫描伏安理论。微盘电极上循环伏安^[2]、常规及示差脉冲^[3]、交流^[4]、反扫脉冲^[5]以及双电位阶跃、计时电流^[6]等的理论方程都有报道。董绍俊等^[7]曾对它的卷积伏安特性作过讨论, 但微盘电极上的导数伏安法还未见报道。由于导数伏安法降低了电容电流, 波形具有对称性, 使电流更易测量, 有更高的分辨率, 并能较简便地求得电极的标准电极电位以判断电极过程的可逆性。本文对微盘电极上单扫描和稳态扩散过程的电流方程曲线的一次、二次及三次导数进行了研究。结果表明, 扫速很低时微电极上稳态过程伏安曲线和常规电极上的半积分曲线相当, 它的一次、二次和三次导数曲线的性质均与常规电极上一阶、二阶、三阶卷积伏安曲线相对应。通过导数, 提高了灵敏度和分辨率, 一次导数的峰电位即半波电位, 可直接判断其可逆性。

基本原理

对于可逆反应 $O_{(soln)} \rightleftharpoons R_{(soln)} + ne$, 在溶液静止及存在支持电解质的条件下, 电极表面具有图 1 所示的传质模型, 数学表达式为:

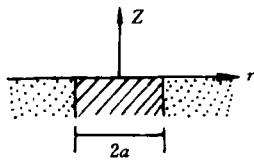


图 1 微盘电极的传质模型

$$\frac{\partial^2 C_{O(r,z,t)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{O(r,z,t)}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{O(r,z,t)}}{\partial Z^2} = \frac{1}{D_0} \frac{\partial C_{O(r,z,t)}}{\partial t} \quad (1)$$

稳态条件下, 式(1)的右边应为 0, 于是:

$$\frac{\partial^2 C_{O(r,z,t)}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{O(r,z,t)}}{\partial r} = - \frac{\partial^2 C_{O(r,z,t)}}{\partial Z^2} \quad (2)$$

Oldham 等^[8]在下述初始与边界条件下:

$$t = 0, Z \geq 0, r \geq 0 \text{ 时, } C_{O(r,z,t)} = C_0^O, C_R = 0 \quad (3)$$

收稿日期: 1991-07-12. 联系人: 陈洪渊.

* 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实验室基金资助课题.

$$t > 0, r \geq 0, z \rightarrow \infty, \text{ 或 } z \geq 0, r \rightarrow \infty, C_{O(r,z)} = C_0^b \quad (4)$$

$$t > 0, r \geq 0, z \rightarrow \infty, \text{ 或 } z \geq 0, r \rightarrow \infty, C_{R(r,z)} = 0 \quad (5)$$

$$D_0 \partial C_{O(r,z)} / \partial z = -D_R \partial C_{R(r,z)} / \partial z \quad (z = 0, 0 \leq r < a) \quad (6)$$

$$\partial C_{O(r,z)} / \partial z = \partial C_{R(r,z)} / \partial z = 0 \quad (z = 0, r > a) \quad (7)$$

式中 C_0^b 为 O 的起始浓度, a 为电极半径, D_0 、 D_R 分别为 O 及 R 的扩散系数. 对上述方程进行求解, 结果为:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R}{D_0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i_m}{i_m} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i_m}{i_m}, \quad i_d = 4nFD_0C_0^b a \quad (8)$$

i_m 为某一电位 E 下的扩散电流. 式(8)即为稳态条件下的 $i \sim E$ 方程式, 事实上它相当于常规电极的半积分曲线.

但是, Oldham 等未将此工作进行下去. 若将式(8)改写为:

$$i_m = i_d / (1 + p) \quad (9)$$

式中 $p = \exp[(nF/RT)(E - E_{1/2})]$, $E = E_i - vt$ (v 为电位扫描速率), 对 i_m 进行求导, 可得一次导数的电流 A_m :

$$A_m = di_m/dt = (nF/RT)[i_d v p / (1 + p)^2] \quad (10)$$

$A_m \sim (E - E_{1/2})$ 曲线为对称峰形. $E = E_{1/2}$ 时, A_m 具有最大值, 用 A_p 表示: $A_p = (nF/4RT)i_d v$. 将式(8)代入即得:

$$A_p = (n^2 F^2 / RT) D_0 C_0^b a v \quad (11)$$

A_p 与电极半径 a 、电位扫描速率 v 及 O 的浓度成正比. E_p 与 v 无关. 从式(10)及(11)可以求得半峰宽为: $W_{1/2} = 3.52 RT/nF$.

为了求得二次导数 A_m' 的表达式, 将式(8)改写为:

$$i_m = (i_d/2) \{1 - \tanh[(nF/2RT)(E - E_{1/2})]\} \quad (12)$$

于是 $A_m = di_m/dt = nFv(i_d/4RT) \operatorname{sech}^2(x)$ (13)

式中 $x = (nF/2RT)(E_{1/2} + vt - E_i)$, 从式(13)可得:

$$A_m' = d^2 i_m / dt^2 = - (nFv/2RT)^2 i_d \operatorname{sech}^2(x) \tanh(x) \quad (14)$$

$A_m' \sim E - E_{1/2}$ 曲线是中心对称的 2 个峰, 当 $E = E_{1/2}$ 时, $A' = 0$. $\operatorname{sech}^2(x) \tanh(x)$ 的最大值为 0.4. 由式(14)得二次导数最大值 $A_p' = 0.4(nFv/2RT)^2 i_d$, 它与 v^2 成正比. 正峰与负峰之间的距离为 $2A_p'$, 峰间距为: $\Delta E_p' = 2.6RT/nF$. 将式(14)进一步求导可得三次导数 A_m'' 的表达式:

$$A_m'' = dA_m' / dt = di_m'' / dt^3 = - (nFv/2RT)^3 i_d \{ \operatorname{sech}^2(x) - 3 \operatorname{sech}^2(x) \tanh^2(x) \} \quad (15)$$

$A_m'' \sim E - E_{1/2}$ 曲线具有对称性, 在 $E = E_{1/2}$ 处具有最大值, $\operatorname{sech}(0) = 1$, $\tanh(0) = 0$, 最小值为 -1. 故有负峰电流 $A_p'' = - (nFv/2RT)^3 i_d$. $A_m'' = A_p''/2$ 时峰宽为: $W = 1.56RT/F$. 可见它比一次导数半峰宽小得多, 在相当程度上提高了分辨能力.

同时, 曲线有 2 个最大值, 均为 $1/3$, 正峰电流 $A_p'' = 1/3(nFv/2RT)^3 i_d$. 正负峰总峰高为: $A_p'' = 4/3(nFv/2RT)^3 i_d$, 由此可见三次导数峰高与 v^3 成正比. 同样, 对于电极反应 $R \rightleftharpoons O + ne$, 得到的电流及各阶导数峰高与电位的有关系有相同的方程, 仅是在正负号上的变化.

实 验

1 仪器与试剂

Polarecord E506, VA-Scanner E612 (Metrohm Co. 瑞士); 3036 X-Y 记录仪 (四川仪表厂); XJP821-B 型新极谱仪 (江苏电分析仪器厂); 901- μ A 分析仪 (福建宁德分析仪器厂); 超

级恒温槽(重庆试验设备厂). 乙腈(A. R.)用文献^[9]方法二次蒸馏提纯. $N(C_4H_9)_4ClO_4$ 用 $N(C_4H_9)_4Br$ (A. R.)和 $HClO_4$ (A. R.)制得^[10], 并进行二次重结晶纯化. 二茂铁(A. R.).

2 电 极

以碳纤维微盘电极为工作电极, 先按文献^[11]制成柱状碳纤维微电极, 然后在显微镜下将电极切成盘状, 在 $9\ \mu\text{m}$ 金相砂纸上磨平, 再分别用 5 、 $0.5\ \mu\text{mAl}_2\text{O}_3$ 粉水磨抛光, 用水、丙酮清洗后待用. 电极的校正半径为 $5.0\ \mu\text{m}$. Pt 为对电极, SCE 为参比电极, 由饱和 KCl 与 $0.1\ \text{mol/L}\ N(C_4H_9)_4ClO_4$ 乙腈溶液的双盐桥构成.

3 实验方法

以 $1.0 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 二茂铁的乙腈溶液为实验体系, 内含 $0.1\ \text{mol/L}\ N(C_4H_9)_4ClO_4$ 支持电解质, 在 N_2 气氛下, 于 $25^\circ\text{C}(\pm 0.01^\circ\text{C})$ 下进行实验.

结果与讨论

1 伏安图的比较

二茂铁的常规及导数伏安的实验曲线与理论曲线如图 2 所示. 图 2(a)中几条实验曲线都与理论曲线相近, 单扫描呈台阶形曲线, 半波电位为 $+0.450\ \text{V}$. 一次导数伏安图呈对称峰形, 在半波电位处, 一次导数电流有最大值, 半峰宽为 $91\ \text{mV}$ (理论值为 $90.1\ \text{mV}$). 二次导数有正、负峰, 间距为 $68\ \text{mV}$ 与理论值 $66.7\ \text{mV}$ 基本一致. 三次导数有 2 个正峰、1 个负峰, 负峰最大值在半波电位处, 半峰宽为 $41.4\ \text{mV}$ (与理论值 $39.9\ \text{mV}$ 相近). 当扫描速度增大后, 各种伏安图均发生变化, 半峰宽或峰间距变大, 实验曲线与理论曲线的差别变大, 如图 2(b). 这是由于扫速增大后, 电极过程偏离稳态, 因而式(2)已不成立; 同时, 扫速增大后动力学因素更明显. 从图 2(a)的半峰宽可以求得电极反应的电子得失数为 1. 比较图 2 中(a)与(b)可以发现, 速率增大(尽管峰形变差), 但灵敏度提高很多.

2 各阶导数的峰值与扫速的关系

图 3(a)表明, 在低扫速下($v < 400\ \text{mV/s}$), 单扫描极限电流与扫速无关, 一次导数与 v 成正比, 二次导数与 v^2 成正比, 三次导数则与 v^3 成正比, 实验结果与理论分析一致. 当 $v > 400\ \text{mV/s}$ 后, 实验值偏高, 因为此时式(2)已不复存在, 体系偏离了稳态.

3 各阶导数的峰值与浓度关系

方程式(8)、(13)、(14)给出了电流与浓度的正比关系. 改变二茂铁浓度, 作峰电流与浓度关系曲线如图 3(b)所示, 结果与理论方程一致. 从直线的斜率和上述 3 式可求得二茂铁的扩散系数(4 次测定平均值)为 $2.45 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$, 与文献^[12,13]一致. 进一步证明了这些方程的正确性.

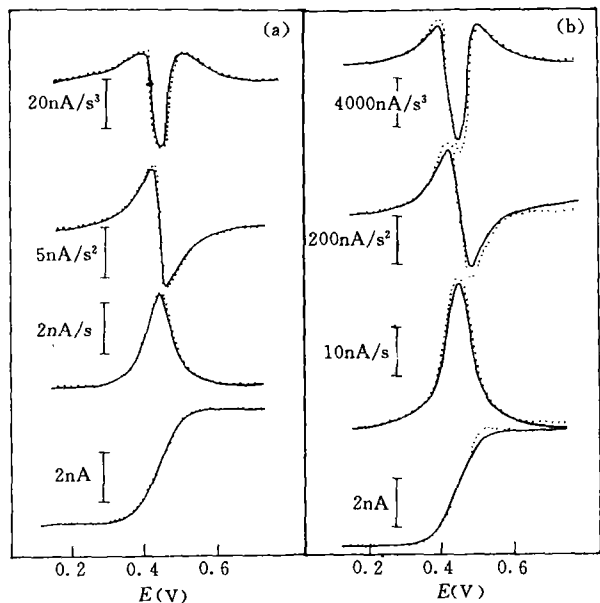


图 2 单扫及导数伏安的实验曲线与理论曲线

$[Fc] = 1 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$, $D = 2.4 \times 10^{-5}\ \text{cm}^2/\text{s}$,
 $r = 5\ \mu\text{m}$, $t = 25^\circ\text{C}$. (a) $v = 100\ \text{mV/s}$; (b) $v = 600\ \text{mV/s}$.
 — 为理论曲线, ... 为实验曲线.

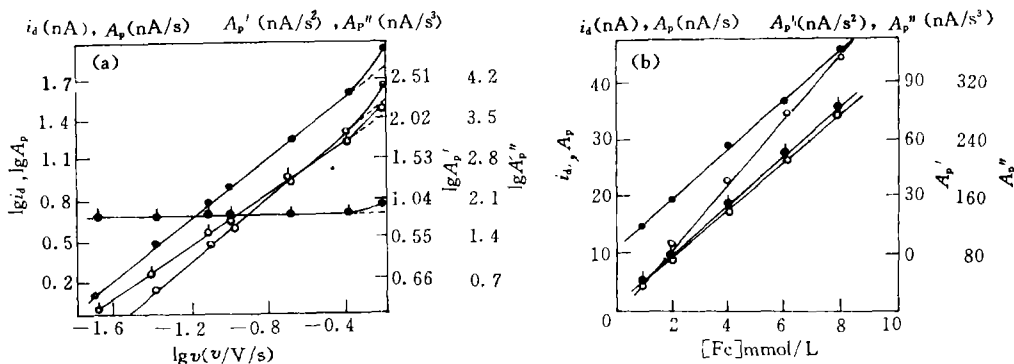


图3 峰电流与扫速的对数(a)和浓度(b)的关系

● i_d , ○ A_p , ● A_p' , ○ A_p'' .

参 考 文 献

- 1 Koichi Aoki *et al.*; J. Electroanal. Chem., 1984, **160**: 219; 1985, **182**: 267; 1986, **206**: 47; 1988, **245**: 39
- 2 Heinze J.; Bunsenges, Phys. Chem., 1981, **85**: 1098
- 3 Koichi Aoki *et al.*; J. Electroanal. Chem., 1986, **199**: 271
- 4 Baranski A. S.; J. Electrochem. Soc., 1986, **133**: 93
- 5 Lin Sinru, Osteryoung J., O-Dea J., Osteryoung R. A.; Anal. Chem., 1988, **60**: 1135
- 6 Galus Z., Schenk J. O., Adams R. N.; J. Electroanal. Chem., 1982, **135**: 1
- 7 董绍俊, 贺 军; 应用化学, 1988, **5**(5): 63
- 8 Bond A. M., Oldham K. B., Zoski, C. G.; J. Electroanal. Chem., 1988, **254**: 71
- 9 Coetzee J. F.; Anal. Chem., 1962, **34**: 1139
- 10 Kolthof I. M., Coetzee J. F.; J. Am. Chem. Soc., 1957, **79**: 890
- 11 陈洪渊, 鞠焜先; 化学传感器, 1988, **8**(4): 28
- 12 陈洪渊, 鞠焜先; 高等学校化学学报, 1991, **12**(11): 1459
- 13 Kuwana T., Bulitz D. E., Hoh G.; J. Am. Chem. Soc., 1960, **82**: 5811

Investigation on Microelectrodes (X)

—The Steady-State Differential Voltammetry on Microdisc Electrode

JU Huang-xian, CHEN Hong-yuan, GAO Hong(H. Kao)

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

Abstract The steady-state diffusion current equations of single-sweep, the first differential, the second differential and the third differential voltammetry on microdisc electrode were studied. These currents are directly proportional to r , C , D . The single-sweep limit current is independent of the sweep rate (v), and the first, second and third differential peak current are proportional to v , v^2 , v^3 , respectively. These results are verified experimental with carbon fiber microdisc electrode.

Keywords Microdisc electrode, Carbon fiber microelectrode, Steady-state voltammetry, Linear sweep voltammetry, Derivative voltammetry

(Ed.: Q, A)