

1995-08-28

Theory of Cyclic Voltammetry at Microdisk Electrode for Reversible Systems

Qiankun Zhuang

Hongyuan Chen

Recommended Citation

Qiankun Zhuang, Hongyuan Chen. Theory of Cyclic Voltammetry at Microdisk Electrode for Reversible Systems[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1995 , 1(3): 305-312.

DOI: 10.61558/2993-074X.1299

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol1/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

可逆体系中圆盘微电极循环伏安法理论研究^①

庄乾坤^② 陈洪渊*

(南京大学化学系, 南京 210093)

摘要 用新的处理方法提出可逆体系微盘电极准稳态及快速循环伏安理论电流公式, 新方程表示了微盘电极电流可分解成平面扩散与球面扩散传质两项之和, 微盘电极上的电流特征取决于各种参数的改变. 例如 $\tau (= 4D/r^2)$ 和 v . 本文对微电极循环伏安法出现稳态、准稳态曲线及形成“滞后环”等原因及条件均从理论上作出解释, 并进行了定量计算; 文中对微电极快速循环伏安理论也有详细讨论.

关键词 微盘电极, 电流方程, 可逆体系, 准稳态, 快速扫描

近年来, 微电极的优越性进一步发挥, 激发了电化学和电分析化学家不断高涨着的兴趣^[1]; 同时还使人们清楚地看到许多对普通电极适用的理论公式在微电极上不能简单地搬用, 有重新认识的必要, 因而理论上的研究陆续有所报道^[2~4]. 虽然文献[4]提出了微盘电极线性扫描的电流积分公式, 但是此公式过于复杂, 作者本人也承认由该式得到积分值只有借助于数值运算, 不便直接应用. 本文用不同于文献[4]的处理方法将文献[3]得到的结果重作推演, 得到明确反映循环伏安法在微盘电极上平面项和球面项对电流综合贡献的电流—电位方程式, 物理意义明确、直观, 便于实际应用. 本文用不同半径的微电极在不同扫速下对准稳态电流公式进行了实验验证, 结果与理论完全一致. 本文还从所提出的理论公式阐明微盘电极出现稳态、准稳态电流及峰电流的原因、条件及其与相关实验参数的关系. 文中对微电极“滞后环”形成的原因及条件从理论上进行了剖析, 并对其宽度进行了理论计算, 与实验结果一致.

1 理论部分

对于可逆体系 $O + ne \rightleftharpoons R$, 若 O, R 均溶于溶液; O, R 的传质只有扩散运动; 电解前溶液中只有 O , 其浓度为 C^* ; 循环伏安起扫电位为 E_s , 终止电位为 E_f ($E_s \geq E_f$); 解圆盘微电极扩散方程^[2]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

得电位正扫时的电流表达式为^[3,4]

$$i_{\text{正}} = 4nFD C^* \tau_m \int_0^t h(t-u) \left\{ \frac{d}{du} (1 + e^{(\alpha))} \right\}^{-1} du \quad (2)$$

① 本文1995-02-20收到, 1995-04-19收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

② 现在北京大学化学系工作

式中 $e^{\zeta(\omega)} = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_{1/2}) \right] = \theta e^{-a}$ (3)

$\theta = \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E_{1/2}) \right], a = \frac{nF}{RT} v$

$h(\tau)$ 由下述条件定义^[3]:

当 $\tau > 0.88$ 时,

$h(\tau) = 1 + \frac{4}{\pi^{3/2}} \tau^{-1/2} + 0.05626 \tau^{-3/2} - 0.00646 \tau^{-5/2}$ (4)

当 $\tau < 1.44$ 时,

$h(\tau) = \left(\frac{\pi}{4\tau} \right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} + 0.094\tau^{1/2}$ (5)

其中 $\tau = \frac{4Dt}{r_m^2} = \left(\frac{\sqrt{4Dt}}{r_m} \right)^2$, 其物理意义相当于电解进行了 t 秒后的扩散层厚度与电极半径比值的平方. 微电极的半径一般都很小, 经历很短的时间之后便满足 $\tau > 0.88$, 此时式(4)成立. 当 $\tau \geq 2.35$, 即 $t \geq 2.35 r_m^2 / 4D$ 时, 略去 3、4 两项引起的误差 $\leq 1\%$. 式(4)可简化为

$h(\tau) = 1 + \frac{4}{\pi^{3/2}} \tau^{-1/2}$ (6)

将式(6)代入式(2), 并仅考虑准稳态时的电流, 有

$i_E = 4nFDC^* r_m \int_{2.35r_m^2/4D}^t \left[1 + \frac{4}{\pi^{3/2}} (t-u)^{-1/2} \right] \left\{ \frac{d}{du} (1 + e^{\zeta(\omega)})^{-1} \right\} du$ (7)

由于 r_m 微小, 则 $2.35r_m^2/4D$ 也非常小, 而通常 E_i 较 $E_{1/2}$ 又足够正, 因而在微电极准稳态伏安法中, 于电位起扫后的 $2.35r_m^2/4D$ 秒这么短时间内电极上除有少量充电电流外不会出现信号

电流响应, 在此条件下, 如将式(7)中的积分区间 $\int_{2.35r_m^2/4D}^t$ 以区间 \int_0^t 代替, 并不影响结果, 于是有

$i_E = 4nFDC^* r_m \int_0^t \left[\frac{d}{du} (1 + e^{\zeta(\omega)})^{-1} \right] du$
 $+ \frac{8nFDC^* r_m^2}{\pi^{3/2} D^{1/2}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-u}} \left[\frac{d}{du} (1 + e^{\zeta(\omega)})^{-1} \right] du = i_1 + i_2$ (8)

由式(8)得

$i_1 = 4nFDC^* r_m \left[\frac{1}{1 + e^{\zeta(t)}} - \frac{1}{1 + \theta} \right] = 4nFDC^* r_m \frac{\theta(1 - e^{-a})}{(1 - \theta)(1 + e^{\zeta(t)})}$ (9)

注意到式(3)中 θ 的定义, 通常 $\theta \gg 1$, 则式(9)简化成

$i_1 = 4nFDC^* r_m \Psi(\zeta(t))$ (10)

$\Psi(\zeta(t)) = \frac{1 - e^{-a}}{1 + e^{\zeta(t)}}$ (11)

而

$i_2 = \frac{8nFDC^* r_m^2}{\pi^{3/2} D^{1/2}} \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-u}} \cdot \frac{1}{\cosh^2(\zeta/2)} \cdot \frac{nFv}{4RT} du$ (12)

由文献[5]可得

$$i_2 = \frac{8}{\pi^2} \cdot nFAC^* \sqrt{\pi Da} \chi(\zeta(t)) \quad (13)$$

$$\chi(\zeta(t)) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^{j+1} \sqrt{j} \exp\left[-\frac{jnF}{RT}(E-E_{1/2})\right] \quad (14)$$

将式(10)与式(12)代入式(8),即得圆盘微电极准稳态电流公式为

$$i_{\pm} = 4nFDC^* r_m \Psi(\zeta(t)) + \frac{8}{\pi^2} \cdot nFAC^* \sqrt{\pi Da} \chi(\zeta(t)) \quad (15)$$

$\chi(\zeta(t))$ 与 $\Psi(\zeta(t))$ 均为与电位有关的函数^[5],其不同电位下的数值由文献[5]或从式(11)及(13)中获得.式(15)与Bond及Oldham等^[6]用严格的数学处理方法获得的准稳态电流公式完全一致.

式(15)中第一项为球面扩散项,第二项为平面扩散项.当 $\tau \geq 1240$ 时,忽略式(4)第2、3和4项所引起的误差 $\leq 2\%$,相应的伏安电流由下式表示:

$$i_{ss} = 4nFDC^* r_m \Psi(\zeta(t)) \quad (16)$$

此时圆盘微电极只受球面扩散传质控制,即电极处于稳态,其稳态极限扩散电流($\Psi(\zeta(t))=1$)为

$$i_d = 4nFDC^* r_m \quad (17)$$

在微电极准稳态循环伏安法中,当从终止电位开始回扫描时,电极表面的物质浓度为 $C_s^0=0$ 及 $C_s^0=C^*$,而当电位又回扫到起始电位时, $C_s^0=C^*$ 及 $C_s^0=0$.因此在电位回扫描过程中;我们完全可以认为电极表面发生的是由还原态R变成氧化态O的氧化反应,用前面相同的处理方法得该氧化电流为

$$\begin{aligned} -i_a &= i_d \Psi\left(-\frac{nF}{RT}(2E_r - E_i + vt - E_{1/2})\right) \\ &\quad + \frac{8}{\pi^2} nFAC^* \sqrt{\pi Da} \chi\left(-\frac{nF}{RT}(2E_r - E_i + vt - E_{1/2})\right) \\ &= i_d \Psi\left(-\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right) + \frac{8}{\pi^2} nFAC^* \sqrt{\pi Da} \chi\left(-\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right) \end{aligned} \quad (18)$$

因而回扫描电流为

$$\begin{aligned} i_{\text{回}} &= (i_{\pm})_{E=E_r} + i_a \\ &= i_{ss} + \frac{8}{\pi^2} nFAC^* \sqrt{\pi Da} \left[\chi\left(\frac{nF}{RT}(E_r - E_{1/2})\right) - \chi\left(-\frac{nF}{RT}(E - E_{1/2})\right) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

下面考虑 τ 较小时的情况,此时利用式(5)较为方便.计算表明,当 $\tau \leq 0.13$ 即 $t \leq 0.13r_m^2/4D$ 时,略去式(5)中第3项,即将其简化成

$$h(\tau) = \left(\frac{\pi}{4\tau}\right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} \quad (20)$$

产生的误差不大于1%.把式(20)代入式(2),得微电极快速循环伏安电流为

$$i = 4nFDC^* r_m \int_0^t \left[\left(\frac{\pi^2 r_m^2}{16D(t-u)}\right)^{1/2} + \frac{\pi}{4} \right] \left\{ \frac{d}{du} (1 + e^{\zeta(u)})^{-1} \right\} du \quad (21)$$

经整理后得

$$i = \pi nFAC^* r_m \Psi(\zeta(t)) + nFAC^* \sqrt{\pi Da} \chi(\zeta(t)) \quad (22)$$

式中 $\chi(\zeta(t))$ 与 $\Psi(\zeta(t))$ 的意义与式(15)中相同.

当 τ 继续缩小到 $\leq 5.3 \times 10^{-4}$ 时,式(5)中右边2、3两项均可忽略(引起误差将 $\leq 2\%$,于是

$$i = nFAC^* \sqrt{\pi Da} \chi(\zeta(t)) \quad (23)$$

此时微电极只受平面扩散控制,与大平面电极上的极谱电流完全一致^[5].

若开始溶液中只含 R,且初始浓度为 C_R^* ,用同样的推演方法可求得可逆氧化反应中圆盘微电极循环伏安电流公式为($\tau \geq 2.35$)

$$i_{\text{正}} = 4nFDC_R^* r_m \Psi(-\zeta(t)) + \frac{8}{\pi^2} \cdot nFAC_R^* \sqrt{\pi Da} \chi(-\zeta(t)) \quad (24)$$

$$i_{\text{回}} = i_{\text{ss}} + \frac{8}{\pi^2} nFAC_R^* \sqrt{\pi Da} \left[\chi\left(-\frac{nF}{RT}(E_t - E_{1/2})\right) - \chi\left(\frac{nF}{RT}(E_t - E_{1/2})\right) \right] \quad (25)$$

式中 $\zeta(t) = \frac{nF}{RT}(E_t + vt - E_{1/2})$

2 实验部分

仪器 Metrohm EG; Polarecord E506, VA Scanner E612(瑞士), Model 270; Electrochemistry System(EG&G Princeton Applied Research), 501 型超级恒温槽(上海市实验仪器厂), ZX54 型精密电阻箱(上海电工仪器厂).

试剂 铂丝为光谱纯,亚铁氰化钾和氯化钾皆为分析纯.

实验方法 本实验采用三电极系统,铂丝电极为对电极,饱和甘汞电极作参比电极,圆盘铂微电极为工作电极.溶液温度控制在 25 ± 0.1 °C.

3 实验结果及讨论

3.1 理论公式的验证

由文献报道^[4]可知,以亚铁氰化钾体系进行循环伏安理论研究是很合适的体系.由于公式(15)、(19)与公式(24)、(25)的对应性,验证了(24)和(25)式,实际上等于验证了(15)和(19)式.本文以半径为 $10.2 \mu\text{m}$ 的微盘电极对式(24)及(25)进行了验证,结果如图1所示.图中实线和虚线为不同扫速下的实验曲线,曲线上的星(或圈)为根据式(24)及(25)求得的相应理论点.实验结果与理论值构成的曲线十分一致.在 τ 较小时,我们所获得的公式(22)及(23)与其它方法所得修正的 Randles-Sevcik^[7] 方程完全相同,此公式对于常规电极的适用性已毋庸验证.

3.2 微盘电极准稳态、稳态及快速循环伏安法

虽然微电极准稳态伏安法文献上已有报道^[6],但文献中对准稳态概念只是一个定性的描述,从未给出过一个明确的定义及范围.由前面的理论推导可知,微盘电极准稳态电流公式(式(15)及(19))只有在 $\tau \geq 2.35$ 即 $t \geq 2.35r_m^2/4D$ 时才成立,而在循环伏安法中特征时间 $t = RT/nFv$ ^[6],因此式(15)、(19)的适用范围可直观的表示成: $v \leq DRT/2.35nFr_m^2$,这也就是微盘电极准稳态伏安法所允许的扫速范围,超出这个范围,准稳态将不复存在.

微电极稳态伏安法的重要性文献中已有报道,测量微电极稳态电流的一个常用方法是电位慢扫描^[9].那么,对于不同半径的微电极扫速在多大范围内测量误差才是被允许的呢?由式(16)得:当 $\tau \geq 186$ 即 $v \leq 2DRT/93nFr_m^2$ 时,略去平面扩散项引起的误差将小于 5%;而当 $\tau \geq 5000$ 即 $v \leq DRT/1250nFr_m^2$ 时,引起误差小于 1%.换句话说,在不同的误差范围内,电极表面扩散均可认为已处于稳态.表1中列出了不同误差范围内不同半径的微盘电极要达到稳态所能使用的最快扫速.

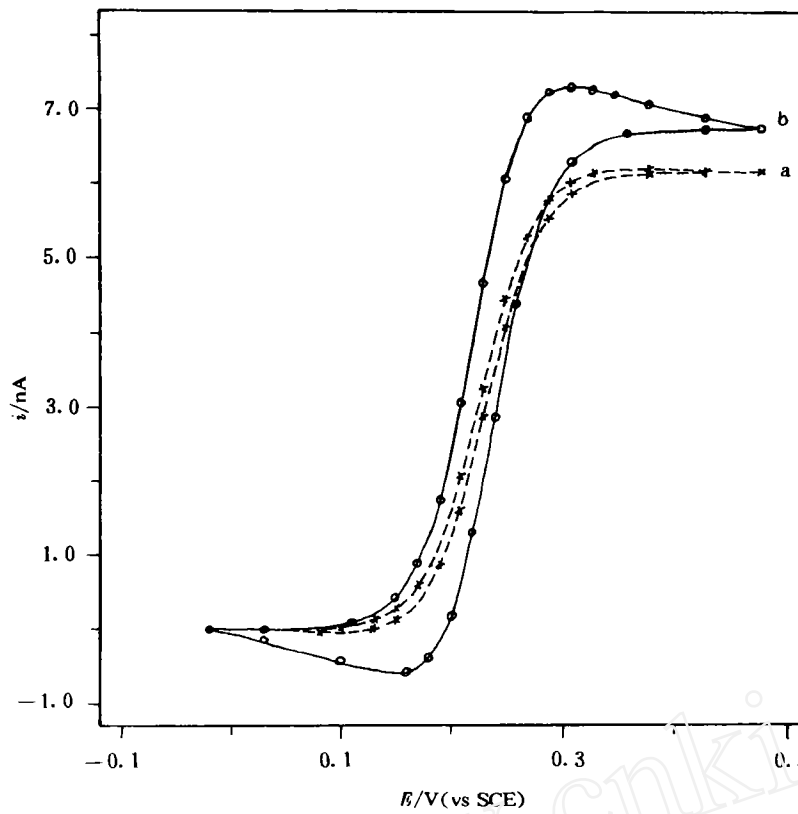


图1 微盘电极理论及实验*i*~*E*曲线
 电位扫速 (mV/s): a. 5, b. 200; 电极半径: 10.2 μm, 亚铁氰化钾浓度: 2.42 mmol/dm³, 底液为 0.1 mol/dm³ KCl. 其中(—)为实验曲线, (*)或(o)为理论值

Fig. 1 The theoretical experimental curves of microdisk electrode under quasi-steady state conditions

表1 稳态伏安法所允许的最大扫速

Tab. 1 Maximum sweep rate for virtually steady-state cyclic voltammetry

r_m (μm)		0.1	1	5	10	25	50
v	$\epsilon \leq 5\%$	5.48×10^4	548.4	21.51	5.53	0.88	0.22
	(mV/s)	2.04×10^3	20.4	0.80	0.21	0.033	0.008

* $n=1, D=1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

众所周知,快速循环伏安扫描对于快速电极过程动力学的研究将是非常有效的.从本文理论部分的推导过程可知,微电极快速循环伏安扫描在 τ 满足一定的条件时,就具有大电极相同的特性(式(22)及式(23)).当 τ 缩小到一定数值时,快速伏安电流可由式(23)来表示,此时球面扩散项可以忽略,电极表面完全受平面扩散控制,其特征与大平面电极是一致的.计算表明,当 $\tau \leq 0.0035$ 即 $v \geq 4DR\Gamma/0.0035nFr_m^2$ 时,略去球面项后引起的误差 $\leq 5\%$,而当 $\tau \leq 1.3 \times 10^{-4}$,即 $v \geq 4DR\Gamma/1.3 \times 10^{-4}nFr_m^2$ 时,此时引起的误差将小于 1% .

3.3 圆盘微电极循环伏安曲线“滞后环”研究

当电极处于准稳态条件下,电极表面除了占主导地位的球面扩散外,还有一个微小的平面扩散存在,这从式(15)、(16)及(19)中不难看出.毫无疑问,在准稳态条件下微电极表面的这个微小的平面扩散项的存在是造成微电极循环伏安曲线分离即出现所谓“滞后环”的主要原因.当然充电电流对“滞后环”也稍有影响,但这是次要的,可以忽略.至于微电极“滞后环”的理论宽度(电位差)及高度(电流差)在不同条件下的计算值,到目前为止文献上还未见报道.根据式(15)及(19),我们就可以计算“滞后环”在任意电位处的电流差或任意电流下的电位差.“滞后环”在稳态半波电位 $E_{1/2}$ 处的高度及宽度最有特征意义,我们分别将它们定义为电流方向上的宽度 $\delta_{\text{电流}}$ 及电位方向上的宽度 $\delta_{\text{电位}}$,于是有

$$\begin{aligned} \delta_{\text{电流}} &= i_{\text{正}} - i_{\text{回}} \\ &= \frac{16}{\pi^2} nFAC \cdot \sqrt{\pi Da} \left[\chi^{(0)} - \chi \left(\frac{nF}{RT} (E_r - E_{1/2}) \right) \right] \end{aligned} \quad (26)$$

取 $E_r - E_{1/2} = -250 \text{ mV}$,则

$$\delta_{\text{电流}} \approx \frac{0.36n^{3/2}F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} D^{1/2}C \cdot v^{1/2}r_m^2 \quad (27)$$

其宽度与 $v^{1/2}$ 及 r_m^2 成正比.

现在再讨论微电极“滞后环”在电位方向上的宽度.在循环伏安曲线的两支上,分别找出 E_1 与 E_2 两点,使两点处的电流都为微电极稳态极限电流的一半 $i_d/2$,结合式(11)、(14)、(15)及(19)就可求得 E_1 与 E_2 ,则 $\delta_{\text{电位}} = E_1 - E_2$.

利用上述方法我们求得了不同半径及不同扫速下的理论 $\delta_{\text{电流}}$ 及 $\delta_{\text{电位}}$ 值,并在 $2.42 \text{ mmol/dm}^3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ 体系中进行了实验对照,结果均列于表2中.表2中理论值与实验值的一致性,说明对“滞后环”解释的正确性.

表2 $\delta_{\text{电流}}$ 及 $\delta_{\text{电位}}$ 的理论值及实验值

Tab. 2 The theoretical and experimental results of δ_i and δ_E

$r_m (\mu\text{m})$		10.2	10.2	10.2	15.6	26.1	31.4
$v (\text{mV/s})$		5	20	50	10	10	10
$\delta_{\text{电流}}$ (mA)	理论值	0.096	0.195	0.307	0.320	0.898	1.300
	实验值	0.11	0.21	0.32	0.33	0.91	1.36
$\delta_{\text{电位}}$ (mV)	理论值	6.53	12.42	18.55	13.10	20.37	23.65
	实验值	6.9	12.8	18.9	13.7	20.8	24.0

* $D = 6.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

综上所述,利用文中提出的新方程能很好的解释可逆体系中圆盘微电极循环伏安法中所出现的各种异常现象,并获得微盘电极上平面扩散与球面扩散之间转换的条件,预示曲线的分离与重叠及曲线形状的变化等信息,这些对实际工作是有指导意义的.

Theory of Cyclic Voltammetry at Microdisk Electrode for Reversible Systems

Zhuang Qiankun Chen Hongyuan*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

Abstract By means of a new approach, the current equations of cyclic voltammetry which describes two cases of quasi-steady-state and fast linear scan at microdisk electrode for reversible system were presented and verified experimentally. It has been shown that the features of this current essentially depend on the ratio of $\frac{\sqrt{4Dt}}{r_m^2}$, which is described in detail. In extreme cases, the equations are the same as those listed in literatures for large plane and spherical electrodes. Using the quasi-steady-state equation, the causes and conditions for forming steady state, quasi-steady state and hysteresis current for linear sweep voltammetry are all explained and discussed. The width of the "hysteresis ring" is also calculated in this work. And the results are very satisfied with that obtained experimentally.

Key words Microdisk electrode, Current equations, Reversible system, Quasi-steady-state, Fast linear scan

References

- 1 Wightman R M, Wipf D O, Bard A J(Ed.). *Electroanalytical Chemistry, Vol 15*. New York: Marcel ekker, 1989: 267
- 2 Aoki K, Osteryoung J. Diffusion-controlled current at the stationary finite disk electrode. *J. Electroanal. Chem.* , 1981, 122:19
- 3 Aoki K, Osteryoung K. Formulation of the diffusion-controlled current at very small stationary disk electrodes. *J. Electroanal. Chem.* , 1984,160:335
- 4 Aoki K, Akimoto K, Tokuda K, Matsuda H, Osteryoung J. Linear sweep voltammetry at very small stationary disk

- electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 171:219
- 5 Nicholson R S, Shain I. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 1964, 36:706
- 6 Zoski C G, Bond A M, Colyer C L, Myland J C, Oldham K B. Near-steady-state cyclic voltammetry at microelectrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 263:1
- 7 Nicholson R S, Olmstead M I. Experimental evaluation of cyclic stationary electrode polarography for reversible electron transfer. *Anal. Chem.*, 1966, 38:150
- 8 Hill H A, Klein N A, Psalti I S, Walton N J. Enzyme dual-electrode for analyte determination. *Anal. Chem.*, 1989, 61:2 200
- 9 Oldham K B, Myland J C, Zoski C G, Bond A M. Kinetic parameters from steady-state voltammograms at microdisc electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1989 270:79

www.cnki.net