

# 均相催化反应在任一给定形状微电极上的稳态电化学行为\*

苏连永 罗瑾 林仲华 田昭武  
(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

**摘要** 根据反应层的概念对在任一给定形状微电极上进行的准一级和二级均相催化反应机理(EC')的稳态电化学行为进行了研究. 本方法简便易行, 不需要解复杂方程的数学技巧. 利用推导出的这些方程, 可计算准一级和二级均相催化反应的动力学常数.

**关键词** 微电极, 反应层, 均相催化反应, 稳态电化学行为

微电极的几何尺寸小,  $IR$  降小, 充电时间短, 有效扩散层很薄, 易达到稳态, 可在稳态条件下求得比较快速的化学反应的速率常数. 这些优点是常规尺寸电极无法比拟的, 因而近年来微电极已有很多应用<sup>[1]</sup>, 对微电极稳态和暂态行为的理论研究也很活跃<sup>[2~5]</sup>. 但由于制备出的微电极常不具有已知的几何形状, 给数学处理带来许多困难. 即使是稳态问题, 求解过程也很复杂. 而根据 Bridicka 和 Wiesner 提出的反应层概念<sup>[6]</sup>对均相偶联化学反应进行处理, 可使数学处理简化, 很容易得到稳态电流方程. 为此, 本文拟根据反应层概念对任一给定形状微电极上进行的准一级和二级均相催化反应加以研究.

## 1 物质传递系数 $m_j$

对于任一给定形状的微电极, 稳态极限扩散电流  $I_d$  正比于电极面积的平方根<sup>[7]</sup>, 即:

$$I_d = gnFDC^0 \sqrt{A} \quad (1)$$

其中  $g$  是仅与电极形状有关的值, 对于任一给定形状的微电极, 即为一个常数(如球电极和盘电极的  $g$  值分别为  $2\sqrt{\pi}$  和  $4/\sqrt{\pi}$ );  $D$  和  $C^0$  分别为某物种的扩散系数和本体浓度;  $A$  为微电极的表面积.

而根据 Nernst 扩散层模型也可得到稳态极限电流如下所示:

$$I_d = nFADC^0/\delta \quad (2)$$

由式(1)和(2), 可得微电极的有效扩散层厚度  $\delta$  为:

$$\delta = \sqrt{A}/g \quad (3)$$

显然, 微电极靠减小电极尺寸来达到减小有效扩散层厚度的目的, 对于球电极和盘电极的有效扩散层厚度分别为  $r_0$  和  $r_0\pi/4$ . 所以微电极的物质传递系数  $m_j$  为:

$$m_j = D_j/\delta = D_j g/\sqrt{A} \quad (4)$$

收稿日期: 1993-12-01. 修改稿收到日期: 1994-05-26. 联系人: 林仲华. 第一作者: 苏连永, 男, 30岁, 博士研究生.

\* 国家自然科学基金资助课题.

球电极和盘电极的物质传递系数分别为  $D_j/r_0$  和  $4D_j/\pi r_0$ .

前面的讨论未涉及对流传质. 当存在自然对流或强制性对流时, 稳态极限电流  $I_a^{81}$  为:

$$I_a = h(D)nFDC^0 \sqrt{A} \quad (5)$$

当电极形状和流速分布给定后,  $h(D)$  仅是与扩散系数有关的常数. 所以当存在对流时, 有效扩散层的厚度与扩散系数、电极形状和流速分布有关. 本文未讨论存在对流的情况.

## 2 均相催化反应机理(EC')

均相催化反应机理可表示如下:



EC' 反应是 EC 反应的一种特殊类型. 电化学产生的 R 同溶液中的非活性物质 Z 反应生成 O 和非活性物质 P. 在稳态条件下, 根据反应层概念可得在任一给定形状微电极上的物种 Z 的流量  $J$  为:

$$J = m_z(C_z^0 - C_z^s) = D_z g(C_z^0 - C_z^s) / \sqrt{A} \quad (8)$$

$$J = \mu k_c C_z^s C_R^s = (D_R k_c C_z^s)^{1/2} C_R^s \quad (9)$$

$$J = m_P C_P^s = D_P g C_P^s / \sqrt{A} \quad (10)$$

式中  $k_c$  为催化反应(6)的速率常数;  $C_z^0$  为组分 Z 的体浓度;  $C_R^s$ 、 $C_z^s$ 、 $C_P^s$  分别为物种 R、Z、P 的表面浓度;  $m_z$  和  $m_P$  分别为物种 Z 和 P 的物质传递系数; 反应层厚度  $\mu = (D_R/k_c C_z^s)^{1/2}$ .

根据方程(8)至(10)和  $\mu$  可得:

$$C_P^s = \frac{(C_z^0 - C_z^s)}{D_P} D_z \quad (11)$$

$$(C_z^0 - C_z^s)^2 + \frac{k_c D_R (C_R^s)^2}{m_z^2} (C_z^0 - C_z^s) - \frac{k_c D_R (C_R^s)^2}{m_z^2} C_z^0 = 0 \quad (12)$$

解方程(12)可得:

$$(C_z^0 - C_z^s) = -\frac{k_c D_R (C_R^s)^2}{2m_z^2} \pm \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c D_R (C_R^s)^2}{m_z^2} \right)^2 + \frac{4k_c D_R (C_R^s)^2}{m_z^2} C_z^0 \right]^{1/2} \quad (13)$$

因为  $(C_z^0 - C_z^s) > 0$ , 则式(13)变为:

$$(C_z^0 - C_z^s) = -\frac{k_c D_R (C_R^s)^2}{2m_z^2} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c D_R (C_R^s)^2}{m_z^2} \right)^2 + \frac{4k_c D_R (C_R^s)^2}{m_z^2} C_z^0 \right]^{1/2} \quad (14)$$

对于给定的反应(6)和(7), 在任一给定形状的微电极处于稳态时, 反应物及产物浓度与其相应扩散系数乘积之和为一常数, 而与在溶液中的位置无关. 因而可得到如下关系:

$$D_O C_O^0 + D_R C_R^0 = D_O C_O^s + D_R C_R^s \quad (15)$$

当  $C_R^0 = 0$  时,

$$D_O C_O^0 = D_O C_O^s + D_R C_R^s \quad (16)$$

当电化学反应(6)可逆时,  $C_R^s$  与  $C_O^s$  符合 Nernst 方程, 即:

$$\theta = C_O^s / C_R^s = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (17)$$

结合式(16)和(17)则得:

$$C_R^s = \frac{D_O C_O^0 / D_R}{1 + \theta D_O C_O^0 / D_R} \quad (18)$$

在稳态条件下, 可得二级均相催化反应的电流关系如下所示:

$$I = nFA(m_R C_R^S + m_P C_P^S) \quad (19)$$

将式(11)、(14)和(18)代入式(19)可得:

$$I = \frac{I_d}{1 + \theta D_O/D_R} \left\{ 1 - \frac{k_c A D_O C_O^0}{2g^2 D_R D_z (1 + \theta D_O/D_R)} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c A D_O C_O^0}{g^2 D_R D_z (1 + \theta D_O/D_R)} \right)^2 + \frac{4k_c A C_z^0}{g^2 D_R} \right]^{1/2} \right\} \quad (20)$$

式中  $I_d = gnF \sqrt{A D_O C_O^0}$ .

从方程(20)可得二级均相催化反应的稳态催化极限电流  $I_L$  为:

$$I_L/I_d = 1 - \frac{k_c A D_O C_O^0}{2g^2 D_R D_z} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c A D_O C_O^0}{g^2 D_R D_z} \right)^2 + \frac{4k_c A C_z^0}{g^2 D_R} \right]^{1/2} \quad (21)$$

显然, 均相催化反应在微电极上的电流不仅和  $C_z^0/C_O^0$  的比值大小有关, 而且还和均相催化反应速率常数  $k_c$  以及微电极的面积  $A$  有关. 当电极形状相同时, 通过改变电极的面积可以达到控制均相催化反应级数的目的, 但各种因素对反应级数的影响可通过计算机数值模拟来观察. 由式(21)可得到在微盘电极上进行的二级均相催化反应的稳态电流  $I_L$  为:

$$I_L/I_d = 1 - \frac{k_c \pi^2 r_0^2 D_O C_O^0}{32 D_R D_z} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c \pi^2 r_0^2 D_O C_O^0}{16 D_R D_z} \right)^2 + \frac{k_c \pi^2 r_0^2 C_z^0}{4 D_R} \right]^{1/2} \quad (22)$$

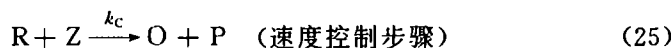
将  $D = D_O = D_R$  代入式(22), 所得的结果与文献<sup>[9]</sup>利用解扩散方程所得的结果一致. 这时,  $C_R^S = C_O^0 D_O/D_R$ , 根据式(14)可求得  $C_z^0$ , 从而求得反应层厚度  $\mu$ .

当  $C_z^0 \gg C_O^0$  时, 二级均相催化反应(7)变成准一级均相催化反应, 式(21)则变为:

$$I_L = I_d \left[ 1 + \frac{\sqrt{A}}{g} \left( \frac{k_c C_z^0}{D_R} \right)^{1/2} \right] \quad (23)$$

通过作  $I_L/I_d$  对微电极面积  $A$  的关系图可求得催化反应的速度常数  $k_c$ , 而对于传统电极是做不到的.

对于按照下述机理进行的均相催化反应:



可得均相催化反应的稳态电流  $I$  为:

$$I = nFA(m_R C_R^S + (1 + \beta)m_P C_P^S) \quad (27)$$

此时反应层厚度  $\mu = D_R/k_c(1 + \beta)$ , 采用上述类似的推导方法也可得到均相催化反应的稳态极限电流为:

$$I_L/I_d = 1 - \frac{k_c A D_O C_O^0}{2g^2 D_R D_z} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c A D_O C_O^0}{g^2 D_R D_z} \right)^2 + (1 + \beta) \frac{4k_c A C_z^0}{g^2 D_R} \right]^{1/2} \quad (28)$$

由式(28)可得到在微球电极上进行的二级均相催化反应的稳态电流为:

$$I_L/I_d = 1 - \frac{k_c r_0^2 D_O C_O^0}{2 D_R D_z} + \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{k_c r_0^2 D_O C_O^0}{D_R D_z} \right)^2 + (1 + \beta) \frac{4k_c r_0^2 C_z^0}{D_R} \right]^{1/2} \quad (29)$$

式(29)与文献<sup>[10]</sup>利用扩散方程所得的结果(式(13))一致.

当  $C_z^0 \gg C_O^0$  时, 式(28)可变为:

$$I_L = I_d \left[ 1 + \frac{\sqrt{A}}{g} (1 + \beta)^{1/2} \left( \frac{k_c C_z^0}{D_R} \right)^{1/2} \right] \quad (30)$$

本文利用反应层的概念推导出了准一级和二级均相催化反应(EC')的稳态电流方程, 这种推导方法物理意义明确, 并且不需要解复杂方程的数学技巧. 利用推导出的方程, 可用来计算准一级和二级均相催化反应(EC')的动力学常数. 利用类似的方法也可导出在任一形状微电极上进行的完全不可逆和准可逆二级反应的稳态电流表达式. 但应注意, 本推导方法只适用于反应层厚度远小于扩散层厚度的情况.

### 参 考 文 献

- 1 Fleischmann M., Pons S., Rolison D. R., Schmidt P.; Ultramicroelectrodes, NC, Datatech Systems Publishers, Morganton, 1987
- 2 Aoki K., Osteryoung J.; J. Electroanal. Chem., 1981, 122: 19
- 3 Bond A. M., Oldham K. B., Zoski C. G.; J. Electroanal. Chem., 1988, 245: 71
- 4 Szabo A.; J. Phys. Chem., 1987, 91: 3108
- 5 Phillips C. G.; J. Electroanal. Chem., 1990, 270: 79
- 6 Delahay P.; New Instrumental Methods in Electrochemistry, New York: Interscience, 1954: 93
- 7 LIU Xiao-Ping, LU Jun-Tao, ZHA Quan-Xing; J. Electroanal. Chem., 1990, 294: 289
- 8 LIU Xiao-Ping(刘小平); Thesis of Doctorate, Chem. Dept. of Wuhan Univ.(武汉大学化学系博士论文), 1992
- 9 CHE Guang-Li, DONG Shao-Jun; Electrochimica Acta, 1992, 37(15): 2695
- 10 Denuault G., Pletcher D.; J. Electroanal. Chem., 1991, 305: 131

## The Steady State Electrochemical Behavior of Homogeneous Catalytic Reactions at Microelectrodes of Any Given Geometry

SU Lian-Yong, LUO Jin, LIN Zhong-Hua\*, TIAN Zhao-Wu

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

**Abstract** The steady state electrochemical behavior of the pseudo-first and second order homogeneous catalytic reactions at a microelectrode of any given geometry is discussed in this paper. The mathematical treatment of the microelectrode using the concept of reaction layer is simple and is possible to avoid using complicated mathematical skills. By using these equations, some methods for determining kinetic parameters for the pseudo first order and second order CE' reactions are presented.

**Keywords** Microelectrode, Reaction layer, Homogeneous catalytic reaction, Steady state electrochemical behavior

(Ed.: B, S)