

## 微电极对多步电极反应(EE 反应)稳态过程的研究

庄乾坤<sup>a</sup> 陈洪渊\*

(南京大学化学系 南京 210093)

**摘要** 本文推导了微盘及微球电极上 EE 反应的一般稳态电流表达式;对  $E_rE_r$ ,  $E_qE_r$ ,  $E_rE_r$ ,  $E_rE_q$ ,  $E_rE_r$ ,  $E_rE_r$  及  $E_qE_q$  各反应机理进行了详细讨论;并以亚硫酸氯的还原反应为特例进行了研究及动力学常数的测定.

**关键词** 微电极, 稳态, EE 反应,  $i-E$  方程, 动力学

微电极由于其特别小的尺寸而出现了许多常规电极上不具有的奇异特性<sup>[1~3]</sup>, 如在极短的时间内就可以达到稳态扩散, 从而使一些复杂电极反应稳态过程的研究成为可能. 近几年来, Fleischmann<sup>[4~6]</sup> 及 Oldham<sup>[7]</sup> 等人在稳态条件下, 用微电极已陆续对 CE, EC, ECC', ECE 及 DISP1 等复杂反应进行了理论及应用研究, 解释了一些快速反应机理, 微电极稳态伏安法在对复杂反应过程的研究方面已日益显示出巨大的潜力;但到目前为止, 微电极用于多步电极反应(EE 反应)过程的研究及其动力学参数的测定, 文献中还尚未见报道. 而 EE 反应在电化学反应, 尤其在有机电化学中是经常出现的, 因此对 EE 反应在微电极上的稳态伏安特性进行系统研究是很有必要的. 本文从微电极能迅速建立稳态扩散层的概念出发<sup>[8]</sup>, 导出了微电极对 EE 反应在稳态条件下的一般电流方程;根据我们前面工作中提出的判定反应可逆性的方法<sup>[9]</sup>, 又系统地对 EE 反应机理进行了探讨, 从中可方便地判定 EE 反应的不同机理;对不同的反应机理, 我们在文中相应地又提出了测定其电极反应动力学参数的方法, 文中并以亚硫酸氯的还原为特例进行了实验验证及动力学参数的测定.

## 1 理论部分

一般的 EE 反应可表示为:



其中  $E_1^\circ$  和  $E_2^\circ$  为第一步及第二步电极反应的标准电极电位,  $k_1, k_2$  和  $k_{-1}, k_{-2}$  为还原过程和氧化过程异相反应速率常数.

$$k_1 = k_{s1} \exp\left[-\frac{\alpha_1 n_1 F}{RT} (E - E_1^\circ)\right] \quad (3)$$

1995-02-23 收到. 国家自然科学基金资助项目.

a, 现在北京大学化学学院工作.

$$k_{-1} = k_{s1} \exp\left[\frac{(1-\alpha_1)n_1F}{RT}(E - E_1^\circ)\right] \quad (4)$$

$$k_2 = k_{s2} \exp\left[\frac{-\alpha_2 n_2 F}{RT}(E - E_2^\circ)\right] \quad (5)$$

$$k_{-2} = k_{s2} \exp\left[\frac{(1-\alpha_2)n_2F}{RT}(E - E_2^\circ)\right] \quad (6)$$

式中  $\alpha_1, \alpha_2, k_{s1}, k_{s2}$  具有通常的意义. 设反应开始时溶液中只有 A, 初始浓度为  $c_A^*$ ; A, B 和 C 具有相同的扩散系数  $D$ . 在稳态条件下电极表面存在下列流量平衡(参见图 1):

$$J = k_D(c_A^* - c_A^0) \quad (7)$$

$$J = k_1 c_A^0 - k_{-1} c_B^0 \quad (8)$$

$$J = k_D c_B^0 + k_2 c_B^0 - k_{-2} c_C^0 \quad (9)$$

$$J = k_D c_B^0 + k_D c_C^0 \quad (10)$$

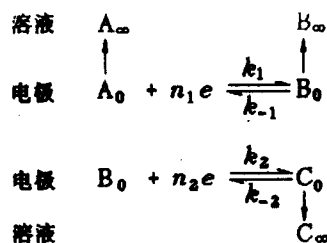


图 1 EE 反应的电极表面反应-扩散模型

其中  $k_D$  为微盘或微球电极表面的稳态扩散传质速率常数<sup>[10]</sup>, 而 EE 反应的一般电流可由下式求得:

$$i = AFk_D[n_1 c_B^0 + (n_1 + n_2)c_C^0] \quad (11)$$

结合式(7)至式(11), 得 EE 反应的一般电流方程为:

$$i = \frac{i_d}{1 + \frac{k_D}{k_1} + (1 + \frac{k_D}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1})(\frac{k_D + k_{-2}}{k_2})} \left[ \frac{k_D + k_{-2}}{k_2} + 1 + \frac{n_2}{n_1} \right] \quad (12)$$

式中  $i_d$  为第一步电极反应的极限扩散电流, 其值等于  $n_1 AFk_D c_A^*$ . 由式(12)得 EE 反应的极限电流为:

$$i_L = i_d(1 + n_2/n_1) \quad (13)$$

下面我们引进下列符号:  $E_r$ : 代表可逆反应;  $E_q$ : 为准可逆反应;  $E_i$ : 为不可逆反应

一. 若  $E_1^\circ \gg E_2^\circ$ , 则第二步电极反应峰[式(2)]就与第一步电极反应峰[式(1)]完全分离, 在这种情况下, EE 反应可看作是二个单步电极反应. 由  $k_2 = 0, k_{-2} \gg k_2$  及式(12)得第一步电极反应电流为:

$$i_1 = \frac{i_d}{1 + k_D/k_1 + k_{-1}/k_1} \quad (14)$$

由  $k_1 \gg k_D$  及  $k_1 \gg k_{-1}$  可得第二步电极反应电流为:

$$i_2 = i_d + \frac{n_2 AFk_D c_A^*}{1 + k_D/k_2 + k_{-2}/k_2} \quad (15)$$

对于单步电极反应的动力学特性, 文献中已有讨论, 这里不再赘述.

二. 若  $E_1^\circ \approx E_2^\circ$ , 且  $n_1 = n_2 = n$ , 这就意味着第一步和第二步电极反应同时发生, 此时我们只能得到一个伏安波. 现在我们对这七种情况进行讨论.

(a)  $E_r E_r$  机理: 如果两步电极反应都为可逆反应, 即  $k_{s1} > 40k_D$  及  $k_{s2} > 40k_D$  (参见文献[9]), 则  $k_1 \gg k_D, k_2 \gg k_D$ . 因而, 在上述条件下  $E_r E_r$  反应的电流表达式可从式(12)中获得:

$$i = \frac{i_d}{1 + \theta(1 + \theta)}(2 + \theta) = \frac{2i_d}{1 + \theta\{(1 + 2\theta)/(2 + \theta)\}} \quad (16)$$

式中  $\theta = \exp[\frac{nF}{RT}(E - E_{12}^\circ)]$ ,  $E_{12}^\circ = \frac{E_1^\circ + E_2^\circ}{2}$ . 从式(16)获得其半波电位为:  $E_{1/2} = E_{12}^\circ$ .

对于单步  $2n$  电子反应, 其电流表达式为<sup>[11]</sup>:

$$i = 2i_d/(1 + \theta^2) \quad (17)$$

因而, 从式(16)及式(17)我们就不难区别一个反应是单步电子还是多步电子反应.

(b)  $E_i E_r$  机理: 如果第一步电极反应为不可逆反应, 第二步电极反应为可逆反应, 即  $k_{s1} < 0.1k_D$  及  $k_{s2} > 40k_D$  (参见文献[9]), 则  $k_1 \gg k_{-1}, k_2 \gg k_D$ . 因而式(12)可简化成

$$i = \frac{i_d}{1 + \theta + \frac{k_D}{k_1}(1 + \theta)}(2 + \theta) \quad (18)$$

重排式(18), 有

$$\frac{k_D}{k_1} = \frac{i_d}{i}(1 + \frac{1}{1 + \theta}) - 1 \quad (19)$$

$$\text{定义 } \lambda_1 = \frac{i_d}{i}(1 + \frac{1}{1 + \theta}) - 1$$

$$\text{则 } E = E_{12}^\circ + \frac{RT}{\alpha_1 nF} \ln \frac{k_{s1}}{k_D} + \frac{RT}{\alpha_1 nF} \ln \lambda_1 \quad (20)$$

作  $(E - E_{12}^\circ) - \ln \lambda_1$  曲线, 从曲线的斜率及截距可求得  $\alpha_1$  及  $k_{s1}$ .

(c)  $E_q E_r$  机理: 如果第一步电极反应为准可逆反应, 第二步电极反应为可逆反应, 即  $0.2k_D < k_{s1} < 20k_D$  及  $k_{s2} > 40k_D$ , 那么  $k_2 \gg k_D$ . 从式(12)得  $E_q E_r$  反应的电流为:

$$i = \frac{i_d}{1 + k_D/k_1 + (1 + \theta + k_D/k_1)\theta}(\theta + 2) \quad (21)$$

重排式(21)并定义

$$\frac{k_D}{k_1} = \frac{i_d}{i}(1 + \frac{1}{1 + \theta}) - \frac{1}{1 + \theta} - \theta = \lambda_2 \quad (22)$$

$$\text{因而 } E = E_{12}^\circ + \frac{RT}{\alpha_1 nF} \ln \frac{k_{s1}}{k_D} + \frac{RT}{\alpha_1 nF} \ln \lambda_2 \quad (23)$$

同理, 利用式(23)也可求得  $\alpha_1$  及  $k_{s1}$ .

(d)  $E_r E_i$  机理: 如果第一步电极反应为可逆反应, 第二步电极反应为不可逆反应, 则  $k_1 \gg k_D, k_2 \gg k_{-2}$  式(12)简化成

$$i = \frac{i_d}{1 + (1 + \theta)\frac{k_D}{k_2}(2 + \frac{k_D}{k_2})} \quad (24)$$

$$\text{因此 } \frac{k_D}{k_2} = \frac{2i_d - i}{i} [\frac{1}{1 + \theta - i_d/i}] \quad (25)$$

我们定义  $\lambda_3 = \frac{2i_d - i}{i} \left[ \frac{1}{1 + \theta - i_d/i} \right]$

$$E = E_{12}^\circ + \frac{RT}{\alpha_2 n F} \ln \frac{k_{s2}}{k_D} + \frac{RT}{\alpha_2 n F} \ln \lambda_3 \quad (26)$$

(e)  $E_r E_q$  机理: 如果第一步电极反应为可逆反应, 第二步电极反应为准可逆反应, 则  $k_1 \gg k_D$  从式(12)得:

$$i = \frac{i_d}{1 + (1 + \theta)(\theta + k_D/k_2)} \left( \frac{k_D}{k_2} + \theta + 2 \right) \quad (27)$$

重排式(27):

$$\frac{k_D}{k_2} = -\frac{1 - 2i_d/i}{1 + \theta - i_d/i} - \theta = \lambda_4 \quad (28)$$

$$E = E_{12}^\circ + \frac{RT}{\alpha_2 n F} \ln \frac{k_{s2}}{k_D} + \frac{RT}{\alpha_2 n F} \ln \lambda_4 \quad (29)$$

利用式(26)及式(29), 我们同样可求得  $\alpha_2$  及  $k_{s2}$  值.

(f)  $E_i E_i$  机理: 如果第一步及第二步电极反应皆为不可逆反应, 那么有  $k_1 \gg k_{-1}$  及  $k_2 \gg k_{-2}$ , 其稳态电流为:

$$i = \frac{i_d}{(1 + k_D/k_1)(1 + k_D/k_2)} \left( 2 + \frac{k_D}{k_2} \right) \quad (30)$$

(g)  $E_q E_q$  机理: 如果第一步及第二步电极反应皆为准可逆反应, 其稳态电流由式(12)表示. 对于  $E_q E_q$  反应及  $E_i E_i$  反应, 其动力学参数可通过数值模拟来获得.

三. 若  $E_1^\circ \ll E_2^\circ$ , 第二步电极反应速度将远远大于第一步电极反应, 这就意味着反应中生成的每一个 B 都能立即参加第二步电极反应生成 C, 即  $k_2 \gg k_D$ ,  $k_2 \gg k_{-2}$  在这种条件下, 此 EE 反应的电流方程为:

$$i = \frac{(1 + n_2/n_1)i_d}{1 + k_D/k_1} \quad (31)$$

写成  $i - E$  方程形式为:

$$E = E_1^\circ + \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} \ln \frac{k_{s1}}{k_D} + \frac{RT}{\alpha_1 n_1 F} \ln \frac{(1 + n_2/n_1)i_d - i}{i} \quad (32)$$

因而, 从式(32)中可求得其动力学参数.

## 2 实验

### 2.1 仪器

Polarecord E506, VA Scanner E612 (Metrohm EG, 瑞士); Model 270 Electrochemical System (EG&G, PARC); 901-9A 多功能分析仪 (武汉大学化学系, 福建宁德分析仪器厂); 3036X-Y 记录仪; 501 型超级恒温槽; ZX54 型精密电阻箱.

### 2.2 试剂

亚硫酸氯 ( $\text{SOCl}_2$ ) 及二甲基甲酰胺 (DMF) 用文献<sup>[10]</sup>方法提纯, 其余试剂均为分析纯.

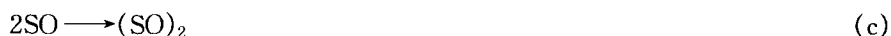
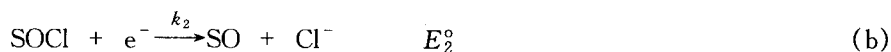
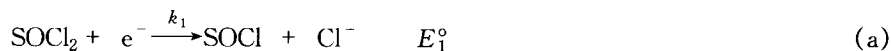
### 2.3 实验方法

本实验采用三电极系统, 铂丝电极为对电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 并由饱和 KCl 与  $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ LiClO}_4$ , DMF 溶液的双盐桥构成, 圆盘铂微电极为工作电极, 溶液温度控制在

25 ± 0.1℃.

### 3 结果与讨论

Li/SOCl<sub>2</sub> 电池具有极高的能量密度<sup>[12]</sup>, 它结构微小, 便于携带, 其组成物质之一 SOCl<sub>2</sub> 在 DMF 中的还原机理最早由 Bowden<sup>[13]</sup> 等提出, 最近又被 Li<sup>[14]</sup> 等用微电极所证实:



他们对此只得出了下列结论: 1. a, b 两电极反应均为不可逆过程, 且步骤 a 反应速度慢, 步骤 b 反应速度快; 2. S 的生成量很小; 3.  $E_2^\circ$  比  $E_1^\circ$  正. 对于该历程中的各动力学参数, 文献中从未进行过测定, 因此对该历程进行定量描述将是非常有益的. 由于步骤 a 及 b 都为不可逆电极反应过程, 我们在文献[8]中已证明: 当电极反应为不可逆时其后续化学反应对电流将毫无影响, 因此本文中推出的公式将适用于对上述过程的研究. 用半径为 10.2 μm 及 26.1 μm 的圆盘微电极在 1.56 mmol/dm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub> + 0.1 mol/dm<sup>3</sup> LiClO<sub>4</sub> + DMF 溶液中获得理想的稳态曲线. 对实验结果作  $E \sim \ln[(i_L - i)/i]$  曲线, 获得二条直线, 见图 2, 这正好与我们理论部分中讨论的情况 4.  $E_1^\circ \ll E_2^\circ$  相符合, 也与文献中的定性估测相一致<sup>[13]</sup>. 因而由该直线的斜率可简便求得  $\alpha_1$  值, 由极限电流可求得 SOCl<sub>2</sub> 的扩散系数, 根据式(31)及直线的截距通过对二条稳态曲线进行理论数值拟合, 如图 3, 可求得  $E_1^\circ$  及  $k_{s1}$  值, 获得的结果均列于表 1 中.

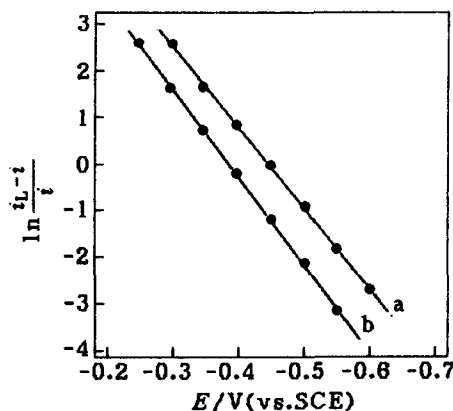


图 2 亚硫酰氯  $E - \ln[(i_L - i)/i]$  曲线

其中  $r_m = 10.2 \mu\text{m}$  (a),  $26.1 \mu\text{m}$

(b);  $c_o^* = 1.56 \text{ mmol/dm}^3$ ,

在  $0.1 \text{ mol/dm}^3$

LiClO<sub>4</sub>, DMF 溶液中

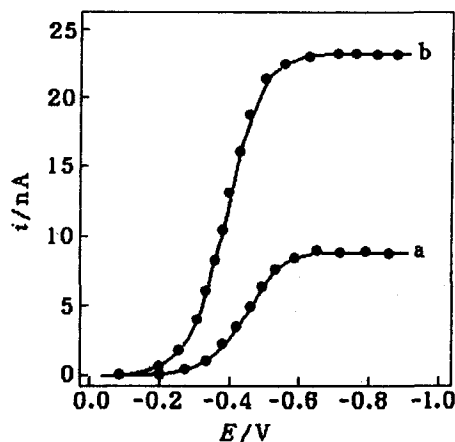


图 3 微电极稳态伏安曲线

其中 (—) 为实验曲线, (·) 为理论拟合点;

$r_m = 10.2 \mu\text{m}$  (a),  $26.1 \mu\text{m}$  (b);

$c_o^* = 1.56 \text{ mmol/dm}^3$ , 在  $0.1 \text{ mol/dm}^3$

LiClO<sub>4</sub>, DMF 溶液中

表 1  $\text{SOCl}_2$  电极反应的各动力学参数

电极半径 $r_m$ ( $\mu\text{m}$ )	斜率 (mV)	截距 (V)	$\alpha_1$	$D_o \times 10^6$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$E_1^\circ$ (V)	$k_{s1}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
10.2	57.1	-0.445	0.45	7.38	-0.325	$1.13 \times 10^{-3}$
26.1	52.5	-0.386	0.49	7.44		

## 参考文献

- 1 R. M. Wightman, *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 1125A.
- 2 M. Fleischmann, S. Pons, D. Rolison, P. P. Schmidt (Ed.), "Ultramicroelectrodes", ch. 2. Datatech Systems Inc., Morganton, NC, **1987**.
- 3 R. M. Wightman, D. O. Wipf, "Electroanalytical Chemistry", Vol. 15, A. J. Bard (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1989**, p. 267.
- 4 M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, D. Swan, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 184, 97.
- 5 G. Denuault, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 305, 131.
- 6 M. Fleischmann, F. Lasserre, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.*, **1984**, 177, 115.
- 7 K. B. Oldham, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 313, 3.
- 8 Qian - Kun Zhuang, Hong - Yuan Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 346, 29; 471.
- 9 Qian - Kun Zhuang, Hong - Yuan Chen, *Chinese Chemical Letters*, **1992**, 3, 217.
- 10 庄乾坤, 陈洪渊, "第五届全国电分析化学学术会议论文集", 武汉, **1993**, 第 280 页.
- 11 K. B. Oldham, C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 256, 11.
- 12 H. V. Venkatesetty, "Lithium Battery Technology", John Wiley, New York, **1984**.
- 13 W. L. Bowden, A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 127, 91.
- 14 C. M. Li, C. S. Cha, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 260, 91.

## The Kinetic Study of Multistep Electrode Processes at Microelectrodes Under Steady - State Conditions

ZHUANG Qian - Kun      CHEN Hong - Yuan\*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093)

**Abstract** A general current - potential expression for the first order EE reactions at disk and spherical microelectrodes on the basis of the equal fluxes under steady - state conditions was derived. According to the classification for the voltammetric experiments that presented in our previous work, the characteristics of the  $E_rE_r$ ,  $E_qE_r$ ,  $E_iE_r$ ,  $E_rE_q$ ,  $E_rE_i$ ,  $E_iE_i$ ,  $E_qE_q$  and  $EE_\infty$  mechanisms are also discussed. Obviously, it expressed the electrode processes in concept more concisely. In this work, we also presented some methods for the determination of kinetic parameters in various systems and exemplified by the reduction of thionyl chloride ( $\text{SOCl}_2$ ) in dimethyl formamide (DMF).