第30卷 第1期 1991年
中山大学学报（自然科学版）
ACTA SCIENTIARUM NATURALIUM UNIVERSITATIS SUNYATSENI
Vol.30 No.1 1991

线性扫描伏安法电流方程及其导数的研究

莫金垣 洪剑峰
（化学系）

摘 要

用半微积分算符推导出线性扫描伏安法的电流方程，并用G1-算法编程解这电流函数，得到的结果与Oldham的结果一致，同为当前测得最准确的值；还用一个式子综合表示各阶导数，较准确地得到常规和各阶(一、二、三阶)导数的理论图形及其峰电流和峰电势方程．

关键词 线性扫描伏安法，固定电极伏安法，导数伏安法

平面电极可逆过程的线性扫描伏安法(LSV)的理论研究早在1948年就由Randles[1]和Ševčik[2]所奠定，此后几十年不少作者对LSV的电流方程进行了研究和验证[1～12]，得到的电流方程可用Randles—Ševčik方程表示：

$$i(t)=nFAD_0^{1/2}(nFv/RT)^{1/2}C_0^*\ \pi^{1/2}X(\chi) \qquad (1)$$

式中R是气体常数，T是热力学温度，F是法拉第常数，A是电极面积，D_0是氧化态物质的扩散系数，C_0^*是氧化态物质的原始浓度，$\pi^{1/2}X(\chi)$称为电流函数，v是电压扫描速度．(1)式的关键是解电流函数，由于各作者所得的$\pi^{1/2}X(\chi)$的方程不同，所得电流函数峰值各异，彼此相差较大．在这些解中，较简单的是Reinmuth[5]式

$$\pi^{1/2}X(\chi)=\sum_{j=1}^{\infty}(-1)^{j+1}j^{1/2}\exp[(-jnF/RT)(E-E_{1/2})] \qquad (2)$$

最近，Oldham[11]改进了(2)式的计算方法，得到精确求解$\pi^{1/2}X(\chi)$的方程式

$$\pi^{1/2}X(\chi)=L+M\chi-N\chi^2+(\pi/2)^{1/2}\sum_{k=1}^{\infty}[(\beta-\chi)^{1/2}(\beta+2\chi)/\beta^3]$$
$$\cdot[(8b^2+12b\chi-15\chi^2)/8b^{7/2}] \qquad (3)$$

式中$L=0.38010483, M=0.118680871$，$N=0.043920560$和$b=(2k-1)\pi$，$\beta=[(2k-1)^2\cdot\pi^2+\chi^2]^{1/2}$，$\chi=(nF/RT)(E_{1/2}-E)$．(3)式计算所得的数值与Nicholson和Shain[4]的数值相同，但准确度更高（有效数字达5位），所得电流函数峰值为0.44629，峰电势$E_p=E_{1/2}-1.1090RT/nF$．本文从另一角度用半微积分算符求这电流方程，并用G1-算法[18]编程解这电流函数，以进一步评价文献所得的值；所建立的方程简便，得到的结果与Oldham[11]的结果一致，同为当前测得最准确的值，从而确证本法和方程(3)及文献〔4〕中(31)式是正确的．本文还应用G1-算法，以一个式子综合表示各阶导数，较之Perone和Muller[10]的方法简便，较准确得到各阶导数的理论图形及其峰电流和峰电势方程．

本文1989年9月1日收到

1　理论方程推导

设平面电极的电极反应为可逆，$O+ne \rightleftharpoons R$，$O$和$R$均溶解于溶液中，其扩散 方程为：

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t}=D_0\frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \tag{4}$$

$$\frac{\partial C_R(x,t)}{\partial t}=D_R\frac{\partial^2 C_R(x,t)}{\partial x^2} \tag{5}$$

初始和边界条件：

$$x\geqslant 0 \quad t=0 \quad C_0=C_0^* \quad C_R=0 \tag{6}$$

$$x\to\infty \quad t\geqslant 0 \quad C_0(x,t)\longrightarrow C_0^* \quad C_R\longrightarrow 0 \tag{7}$$

$$x=0 \quad t>0 \quad C_R(o,t)=C_0^*-C_0(o,t) \tag{8}$$

$$\frac{C_0(o,t)}{C_R(o,t)}=\sqrt{\frac{D_R}{D_0}}\exp\left[\frac{nF}{RT}(E-E_{1/2})\right] \tag{9}$$

$$D_0\frac{\partial C_0(o,t)}{\partial x}=-D_R\frac{\partial C_R(o,t)}{\partial x}=\frac{i}{nFA} \tag{10}$$

(4)和(5)式经*Laplace*变换并求导得：

$$\frac{\partial \bar{C}_0(x,s)}{\partial x}=-\left(\frac{S}{D}\right)^{1/2}\left(\bar{C}_0(x,s)-\frac{C_0^*}{S}\right) \tag{11}$$

$$\frac{\partial \bar{C}_R(x,s)}{\partial x}=-\left(\frac{S}{D}\right)^{1/2}\bar{C}_R(x,s) \tag{12}$$

对(10)式作*Laplace*变换并联立(11)和(12)式后作反*Laplace*变换，移项得：

$$C_0(o,t)=C_0^*-\frac{1}{nFAD_0^{1/2}}\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}}i(t) \tag{13}$$

$$C_R(o,t)=\frac{1}{nFAD_R^{1/2}}\frac{d^{-1/2}}{dt^{-1/2}}i(t) \tag{14}$$

将(13)和(14)式及(8)式代入(9)式得线性扫描卷积（半积分）电流方程：

$$m(t)=\frac{d^{1/2}}{dt^{1/2}}i(t)=nFAC_0^{1/2}D_0^{1/2}\frac{1}{1+\exp(\chi)} \tag{15}$$

式中　$\chi=(nF/RT)(E-E_{1/2})$

将(15)式去卷积即得(1)式Randles—Ševčik方程：

$$i(t)=nFAD_0^{1/2}(nFv/RT)^{1/2}C_0^*\pi^{1/2}X(\chi) \tag{16}$$

式中　$\pi^{1/2}X(\chi)=\frac{d^{1/2}}{d\chi^{1/2}}\phi(\chi)$，　$\phi(\chi)=\frac{1}{1+\exp(\chi)}$

对(16)式求导可得各阶导数电流方程：

$$i^{(\beta)}(t)=nFAD_0^{1/2}(nFv/RT)^{(\beta+\frac{1}{2})}C_0^*\frac{d^{(\beta+\frac{1}{2})}}{d\chi^{(\beta+\frac{1}{2})}}\phi(\chi) \quad (17)$$

$\beta=0,1,2,$ …………

(17)式的电流函数用$G1$-算法[18]展开为：

$$\frac{d^{(\beta+\frac{1}{2})}}{d\chi^{(\beta+\frac{1}{2})}}\phi(\chi)=\lim_{N\to\infty}\left(\frac{1}{\Delta}\right)^{(\beta+\frac{1}{2})}\left\{\frac{1}{\Gamma[-(\beta+\frac{1}{2})]}\sum_{j=0}^{N-1}\frac{\Gamma(j-\beta-\frac{1}{2})}{\Gamma(j+1)}\phi(\chi-j\cdot\Delta)\right\}$$

$$=\left(\frac{1}{\Delta}\right)^{(\beta+\frac{1}{2})}\Big[\Big[\Big[\cdots\cdots\Big[\Big[\phi(\chi_i-\Delta)\left\{\frac{N-(\beta+\frac{1}{2})-2}{N-1}\right\}+\phi(\chi_i-2\Delta)\Big]$$

$$\cdot\left\{\frac{N-(\beta+\frac{1}{2})-3}{N-2}\right\}+\phi(\chi_i-3\Delta)\Big]\cdots\cdots\Big]\left\{\frac{1-(\beta+\frac{1}{2})}{2}\right\}$$

$$+\phi(\chi_i-(N-1)\Delta)\Big]\left\{\frac{-(\beta+\frac{1}{2})}{l}\right\}+\phi(\chi_i-N\Delta)\Big] \quad (18)$$

式中 $\Delta=\frac{\chi_i-\chi_b}{N}$，$\chi_i$为$\chi$的初值，$\chi_b$为$\chi$的终值。

2 结果和讨论

2.1 常规电流曲线、峰电流和峰电势方程

当$\beta=0$，(17)式即为(16)式，按(18)式编程，求得各χ值下的$\pi^{1/2}\chi(\chi)$值，并与按(3)式编程计算得的值比较，见表1和图1

表1 不同电势下电流函数值

Tab. 1 Values of current function at various potentials

$\frac{nF}{RT}[E-E_{1/2}]$	$\pi^{1/2}X(\chi)$ Oldham's	$\pi^{1/2}X(\chi)$ 本文	$\frac{nF}{RT}[E-E_{1/2}]$	$\pi^{1/2}X(\chi)$ Oldham's	$\pi^{1/2}X(\chi)$ 本文	
9.0000	0.00012	0.00012	−1.1090	0.44629	0.44629	峰值
8.0000	0.00034	0.00034	−2.0000	0.41815	0.41815	
7.0000	0.00091	0.00091	−2.5950	0.38362	0.38362	拐点
6.0000	0.00247	0.00247	−3.0000	0.35951	0.35951	
5.0000	0.00667	0.00667	−4.0000	0.30747	0.30747	
4.0000	0.01785	0.01785	−5.0000	0.26886	0.26886	
3.0000	0.04648	0.04648	−6.0000	0.24093	0.24093	
2.0000	0.11314	0.11314	−6.8400	0.22315	0.22315	半峰高
1.0934	0.22314*	0.22314半峰高	−7.0000	0.22020	0.22020	
1.0000	0.23681	0.23681	−8.0000	0.20423**	0.20423	
0.7315	0.27719	0.27719 拐点	−9.0000	0.19146	0.19146	
0.0000	0.38010	0.38010	−10.0000	0.18093	0.18093	
−1.0000	0.44572	0.44572				

〔注〕 本法中所用参数：$\Delta=0.0001$， N＝220000， $\chi_i=11.0000$， $\chi_b=-11.0000$

* 文献〔11〕中的值为0.22315，而计算机打出值为0.22314464

** 文献〔11〕中的值为0.20427，可能是印刷之误，计算机打出的值为0.204226757

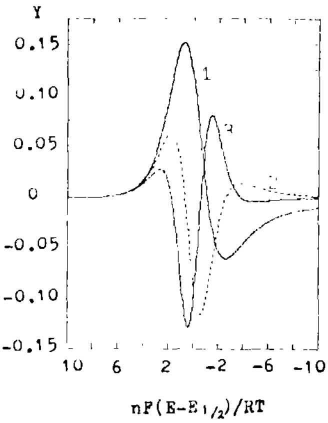

图1　无因次电流函数表示线性扫描伏安图谱

Fig. 1　Linear sweep voltammogram in terms of dimensionless current function

由表1可知，本法与Oldham[11]的方法所得数值是一致的，有同样高的准确度。我们也曾按(2)式编程计算，发现(2)式虽然简单，但仅在$\chi>0$时的数值才与表1的数值相同，$\chi<0$则数值发散，即不适用于任何小于零的χ值。文献[4]中(31)式计算得表列之值也是正确的，但不及本文和Oldham的方法准确度高，(3)式和(18)式的另一优点是可以用袖珍计算机（如PC—1500等）进行计算，(18)式还较(3)式优越是能用一个程序进行各阶导数运算。由表1可得到峰电流、峰电势和半峰电势方程：

$$i_p=0.44629\, nFAD_0^{1/2}\,(nFv/RT)^{1/2}\,C_0^* \quad (19)$$

在25℃时　$$i_p=2685.4\, n^{3/2}AD_0^{1/2}v^{1/2}C_0^* \quad (20)$$

$$E_p=E_{1/2}-1.1090(RT/nF) \quad (21)$$

$$E_{p/2}=E_{1/2}+1.0934(RT/nF) \quad (22)$$

2.2 各阶导数的电流曲线、峰电流和峰电势方程

根据(18)式编程绘得电流函数的各阶导数曲线见图2，并计算得一阶导数曲线的最大值为0.1517，最小值为-0.0603，其相应的χ值分别为0.731和-2.594；二阶导数曲线的最大值为0.0627，最小值为-0.1156，其相应的χ值为1.827和-0.557；三阶导数曲线的最大值为0.0799，最小值为-0.1283，其相应的χ值为-1.438和0.452，将各峰峰高（即最大值和最小值之差）分别代入(17)式得各阶导数峰电流和峰电势方程：

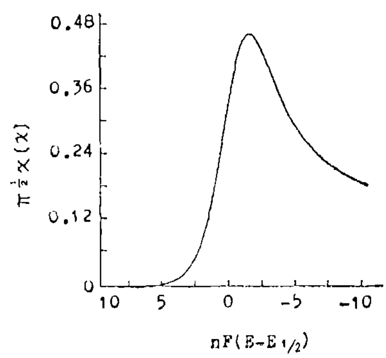

图2　无因次电流函数表示的导数线性扫描伏安图谱

Fig. 2　Derivative linear sweep voltammograms in terms of dimensionless current functions

$Y=\pi^{1/2}d^Q\chi(\chi)/d\chi^Q$

1. Q=1；　2. Q=2；　3. Q=3

一阶导数：

峰电流　$$i'_{pp}=0.2120\, nFAD_0^{1/2}(nFv/RT)^{3/2}C_0^* \quad (23)$$

峰电势　$$E'_{pp}=E_{1/2}+0.731(RT/nF),$$

$$E'_{np}=E_{1/2}-2.594(RT/nF) \quad (24)$$

峰峰宽　$$W'_{pp}=3.325(RT/nF) \quad (25)$$

二阶导数：

峰电流　$$i''_{pp}=0.1783\, nFAD_0^{1/2}(nFv/RT)^{5/2}C_0^* \quad (26)$$

峰电势 $E''_{pp}=E_1/_2+1.827(RT/nF)$，$E''_{np}=E_1/_2-0.557(RT/nF)$ (27)

峰峰宽 $W''_{pp}=2.384(RT/nF)$ (28)

三阶导数：

峰电流 $i'''_{pp}=0.2082nFAD_0^{1/2}(nFv/RT)^{7/2}C_0^*$ (29)

峰电势 $E'''_{pp}=E_{1/2}-1.438(RT/nF)$；$E'''_{np}=E_{1/2}+0.452(RT/nF)$ (30)

峰峰宽 $W'''_{pp}=1.890(RT/nF)$ (31)

(23)、(26)和(29)式与(19)式比较得

$$(i'_{pp}/i_p)=0.475(nFv/RT) \quad (32)$$

$$(i''_{pp}/i_p)=0.400(nFv/RT)^2 \quad (33)$$

$$(i'''_{pp}/i_p)=0.467(nFv/RT)^3 \quad (34)$$

(32)、(33)、(34)式与扫描速度的关系列于表2。

表2 扫描速度与 i'_{pp}/i_p、i''_{pp}/i_p 和 i'''_{pp}/i_p 的关系

Tab. 2 Dependence of scanning rate on i_{pp}/i_p, i''_{pp}/i_p and i'''_{pp}/i_p

n	v(V/s)	i'_{pp}/i_p	i''_{pp}/i_p	i'''_{pp}/i_p
1	0.05	0.92	1.51	3.45
	0.10	1.85	6.06	27.6
	0.20	3.70	24.2	220
	0.40	7.40	97.0	177×10
	1.00	18.5	606	276×10^2
2	0.05	1.85	6.06	27.6
	0.10	3.70	24.2	220
	0.20	7.40	97.0	177×10
	0.40	14.8	368	141×10^2
	1.00	37.0	242×10	220×10^3
3	0.05	2.77	13.6	93.1
	0.10	5.53	54.4	743
	0.20	11.1	218	595
	0.40	22.1	871	476×10^2
	1.00	55.2	544×10	749×10^3

由表2可知，随着扫描速度的增加，各阶导数的电流比值随导数阶数的增加而显著增加，因此，适当提高扫描速度和导数阶数可使灵敏度有明显的提高。

参 考 文 献

〔1〕 Randles J E B, *Trans. Faraday. Soc.*, 44 (1948), 327

〔2〕 Ševčik A, *Coll. Czech. Chem Comm.*, 13 (1948),349

〔3〕 Nicholson M M, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954),2539

〔4〕 Nicholson R S et al., *Anal. Chem.*, 36 (1964), 706

〔5〕 Reinmuth W H, *Anal. Chem.*, 33 (1961), 1793

〔6〕 Matsuda H et al., *Z. Eletro. Chem.*, 59 (1955), 494

〔7〕 Gokhshtein Ya P, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 126 (1959), 598

〔8〕 De Vries W T et al., *J. Electroanal. Chem.*, 6 (1963), 490

〔9〕 Delahay P, *J. Phys. Chem.*, 54 (1950), 630

〔10〕 Mueller T R et al., *Anal. Chim. Acta*, 25 (1961), 482

〔11〕 Oldham K B, *J. Electroanal. Chem.*, 105 (1979), 373

〔12〕 徐国宪等，化学学报，24 (1958), 6, 391.

〔13〕 高鸿等，南京大学学报，1962, 1, 85；　高等学校自然科学学报（化学化工版），试刊，1964, 1, 22

〔14〕 Bard A J et al., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, Inc. N.Y., 1980, 218

〔15〕 田昭武，电化学研究方法，科学出版社，1984, 233

〔16〕 高鸿等，极谱电流理论，科学出版社，1986, 164

〔17〕 蒋子文等，极谱分析新技术及其应用，冶金工业出版社，1981, 99

〔18〕 Oldham K B et al., *The Fractional Calculus, Academic* Press, N. Y., 1974, 136

〔19〕 Perone S P at el., *Anal. Chem.*, 37 (1965), 1,2

Studies on the Current Equation of Linear Scanning Voltammetry and Its Derivatives

Mo Jinyuan　　Hong Jianfeng*

Abstract

Derivation of the current equation of linear scanning voltammetry with a reversible electrode reaction on a plane electrode with convenient semidifferential operator and semiintegral operator was presented. The values of the current function were calculated with G1-algorithm by means of programming and the data obtained were compared with those of Oldham's. It was found that they agree with each other completely and both are the most accurate data up to now, at the peak potantial $(nF/RT)(E_p-E_{1/2})=1.1090$, the peak value of current was 0.44629. The curves and expressions of the current function and its first, second and third order differentiations were also given.

Keywords linear sweep voltammetry, stationary electrode voltammetry, derivative voltammetry

*Department of Chemistry