

交流電与浓差极化

II. 电极几何形状对法拉第阻抗的影响

錢 道 蓀

(化学系)

一 引 言

法拉第阻抗的测量可以用来研究快速及复杂的电化学反应,此一方法在近几年来得到了迅速的发展[1]。但在推导法拉第阻抗时,通常都应用了平面电极,而在实验中平面电极却很少应用。H. Gerischer[2]曾处理了球状电极外部的扩散问题,结果表明只

要球半径 r_0 比 $\sqrt{\frac{D}{\omega}}$ 大得多时,球状电极的法拉第阻抗就和平面电极一样。在此基础

上,他还认为柱状电极在这一点上也是相类似的,但是缺乏严格的数学证明,因而也无法计算在实际情况下要多大的 r_0 才能满足此条件。此外对电极内部的扩散问题也没有讨论,而在某些情况下,例如在用汞齐作电极时,金属在汞齐内扩散就属于这一类问题。

本文计算了球状电极和柱状电极(包括电极内和电极外)的法拉第阻抗,并将所得结果和平面电极进行了比较。

二 柱状电极

1. 外部扩散:

如果柱状电极的长度比半径 r_0 大得多,那么扩散可认为是柱状对称的,则扩散方程具有下列形式。

$$D \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c'}{\partial r} \right) = \frac{\partial c'}{\partial t}, \quad r \geq r_0, \quad (1.1)$$

而边界条件是

$$-\left(\frac{\partial c'}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{i_0}{nFD} \sin \omega t, \quad t > 0, \quad (1.2)$$

$$c'(\infty, t) = 0, \quad t \geq 0, \quad (1.3)$$

式中 $c' = c - c_0$, r_0 为半径,其它符号同上交[3]。

我們只考慮穩態解，應用分離變量法可將解寫成下列形式

$$c' = R(r) \exp(j\omega t), \quad (2)$$

式中 $j = \sqrt{-1}$ 。將上式代入(1·1)就得到

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} - j \frac{\omega}{D} R = 0. \quad (3)$$

方程式滿足(1·3)的解是 $Ker(kr) + j Kei(kr)$ ，其中 $k = \sqrt{\omega/D}$ ，而函數 $Ker(kr)$ 及 $Kei(kr)$ 都是實函數，通常稱為第二種 Kelvin (Thomson) 函數。代入(2)就得到

$$c' = [Ker(kr) \cos \omega t - Kei(kr) \sin \omega t] + j [Kei(kr) \cos \omega t + Ker(kr) \sin \omega t].$$

顯然上式的實部及虛部都應滿足(1·1)，將它們綫性組合起來就得一般解

$$c' = a [Ker(kr) \cos \omega t - Kei(kr) \sin \omega t] + b [Kei(kr) \cos \omega t + Ker(kr) \sin \omega t].$$

利用(1·2)求得積分常數 a 及 b ，代入上式就得到

$$c = c_0 - \frac{i_0}{nF \int D \omega} \left\{ \frac{Ker(kr) Ker'(kr_0) + Kei(kr) Kei'(kr_0)}{Ker'^2(kr_0) + Kei'^2(kr_0)} \sin \omega t \right. \\ \left. + \frac{Kei(kr) Ker'(kr_0) - Ker(kr) Kei'(kr_0)}{Kei'^2(kr_0) + Ker'^2(kr_0)} \cos \omega t \right\}, \quad (4)$$

令 $r = r_0$ ，就算得法拉第阻抗

$$R_s = - \frac{RT}{n^2 F^2 \int \omega D c_0} \frac{Ker(kr_0) Ker'(kr_0) + Kei(kr_0) Kei'(kr_0)}{Ker'^2(kr_0) + Kei'^2(kr_0)}, \\ \frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{n^2 F^2 \int \omega D c_0} \frac{Kei(kr_0) Ker'(kr_0) - Ker(kr_0) Kei'(kr_0)}{Ker'^2(kr_0) + Kei'^2(kr_0)}. \quad (5)$$

當 kr 及 kr_0 不是很小時，可利用 Thomson 函數的對稱性展開式[4]，代入(4)化簡後得到

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF \int 2D \omega \sqrt{\frac{r_0}{r}}} \exp[-\lambda(r-r_0)] [S_0^2(-kr_0) + T_0^2(-kr_0)]^{-1} \\ \left\{ [L_0(-kr) S_0(-kr_0) + M_0(-kr) T_0(-kr_0) + M_0(-kr) S_0(-kr_0) - L_0(-kr) T_0(-kr_0)] \sin[\omega t - \lambda(r-r_0)] \right. \\ \left. - [L_0(-kr) S_0(-kr_0) + M_0(-kr) T_0(-kr_0) + L_0(-kr) T_0(-kr_0) - M_0(-kr) S_0(-kr_0)] \cos[\omega t - \lambda(r-r_0)] \right\}, \quad (6)$$

式中 $\lambda = k / \sqrt{2}$ 。

當 kr 及 kr_0 很大時， $L_0 \approx 1; S_0 \approx 1; M_0 \approx 0; T_0 \approx 0$ ，則

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF} \sqrt{\frac{r_0}{2D\omega}} \exp[-\lambda(r-r_0)] \left\{ \sin[\omega t - \lambda(r-r_0)] - \cos[\omega t - \lambda(r-r_0)] \right\}, \quad (7)$$

令 $r = r_0$, 就得到 $\sqrt{\omega/D} r_0$ 很大时的法拉第阻抗

$$R_s = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0} \sqrt{\frac{1}{2D\omega}} = \frac{RT}{\omega C_s} \sqrt{\frac{1}{n^2 F^2 c_0}} \sqrt{2D\omega} \quad (8)$$

它和平面电极完全一样, 以上结果证实了 H. Gerischer 的预计。

2. 内部扩散

当扩散是在电极内部进行时, 扩散方程及边界条件为

$$D \left(\frac{\partial^2 c'}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c'}{\partial r} \right) = \frac{\partial c'}{\partial t}, \quad 0 \leq r \leq r_0, \quad (9 \cdot 1)$$

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{i_0}{nFD} \sin \omega t, \quad t > 0, \quad (9 \cdot 2)$$

$$c'(0, t) \neq \infty, \quad t \geq 0. \quad (9 \cdot 3)$$

方程式 (9 · 1) 满足边界条件的解是

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF} \sqrt{\frac{r_0}{D\omega}} \left\{ \frac{\text{ber}(kr) \text{ber}'(kr_0) + \text{bei}(kr) \text{bei}'(kr_0)}{\text{ber}'^2(kr_0) + \text{bei}'^2(kr_0)} \sin \omega t - \frac{\text{ber}(kr) \text{bei}'(kr_0) - \text{bei}(kr) \text{ber}'(kr_0)}{\text{ber}'^2(kr_0) + \text{bei}'^2(kr_0)} \cos \omega t \right\}, \quad (10)$$

式中 $\text{ber}(kr)$ 及 $\text{bei}(kr)$ 为第一种 Thomson 函数,

而法拉第阻抗是

$$R_s = \frac{i_0}{n^2 F^2} \sqrt{\frac{r_0}{D\omega}} \frac{\text{ber}(kr_0) \text{ber}'(kr_0) + \text{bei}(kr_0) \text{bei}'(kr_0)}{\text{ber}'^2(kr_0) + \text{bei}'^2(kr_0)},$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{i_0}{n^2 F^2} \sqrt{\frac{r_0}{D\omega}} \frac{\text{ber}(kr_0) \text{bei}'(kr_0) - \text{bei}(kr_0) \text{ber}'(kr_0)}{\text{ber}'^2(kr_0) + \text{bei}'^2(kr_0)}. \quad (11)$$

当 kr 及 kr_0 不是很小时, 利用对称性展开[4]代入 (10) 得到

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF} \sqrt{\frac{r_0}{2D\omega}} \exp[-\lambda(r_0-r)] [S_0^2(kr_0) + T_0^2(kr_0)]^{-1}$$

$$\left\{ \left[L_0(kr) S_0(kr_0) + M_0(kr) T_0(kr_0) + M_0(kr) S_0(kr_0) - L_0(kr) T_0(kr_0) \right] \right.$$

$$\sin[\omega t - \lambda(r_0 - r)] - [L_0(kr)S_0(kr_0) + M_0(kr)T_0(kr_0) + L_0(kr)T_0(kr_0) - M_0(kr)S_0(kr_0)] \cos[\omega t - \lambda(r_0 - r)] \}.$$

当 kr 及 kr_0 很大时, $L_0 \approx 1$, $S_0 \approx 1$, $M_0 \approx 0$, $T_0 \approx 0$, 則

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF \sqrt{2D\omega}} \sqrt{\frac{r_0}{r}} \exp[-\lambda(r_0 - r)] \{ \sin[\omega t - \lambda(r_0 - r)] - \cos[\omega t - \lambda(r_0 - r)] \}, \quad (12)$$

令 $r = r_0$, 就可算出 $\sqrt{\frac{\omega}{D}}$ r_0 很大时的法拉第阻抗, 結果和 (8) 式相同。

三 球状电极

1. 外部扩散

H. Gerischer 已处理了这一問題, 但是得到的結果是复数形式, 为了便于比較和計算起見, 最好还是用实数形式。

利用柱状电极的处理方法, 就得到濃度分布

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF \sqrt{2D\omega}} \frac{r_0}{r} \exp[-\lambda(r - r_0)] \left\{ \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{2} kr_0 + (kr_0)^2} \right) \sin[\omega t - \lambda(r - r_0)] - \left(1 - \frac{1 + \sqrt{2} kr_0}{1 + \sqrt{2} kr_0 + (kr_0)^2} \right) \cos[\omega t - \lambda(r - r_0)] \right\}. \quad (13)$$

而法拉第阻抗为

$$R_s = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D\omega}} \left(1 - \frac{1}{1 + \sqrt{2} kr_0 + (kr_0)^2} \right),$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D\omega}} \left(1 - \frac{1 + \sqrt{2} kr_0}{1 + \sqrt{2} kr_0 + (kr_0)^2} \right).$$

若 $kr_0 \gg 1$, 則

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF \sqrt{2D\omega}} \frac{r_0}{r} \exp[-\lambda(r - r_0)] \{ \sin[\omega t - \lambda(r - r_0)] - \cos[\omega t - \lambda(r - r_0)] \}, \quad (14)$$

而法拉第阻抗和平面电极表达式 (8) 相同。

2. 内部扩散

扩散方程为

$$D \frac{\partial^2 c'}{\partial r^2} = \frac{\partial c'}{\partial t}, \quad 0 \leq r < r_0, \quad (15 \cdot 1)$$

$$\text{而边界条件为 } \left(\frac{\partial c'}{\partial r} \right)_{r=r_0} = \frac{i_0}{nFD} \sin \omega t, \quad t > 0, \quad (15 \cdot 2)$$

$$c'(\infty, t) = 0, \quad t \geq 0. \quad (15 \cdot 3)$$

应用分离变数法令

$$c' = R(r) \exp(j\omega t),$$

代入 (15 · 1) 就得到

$$D \left(\frac{\partial^2 R}{\partial r^2} \right) = j\omega R,$$

方程式满足 (15 · 3) 的解是

$$\frac{1}{r} \operatorname{Sh} \lambda r \cos \lambda r + j \frac{1}{r} \operatorname{Ch} \lambda r \sin \lambda r,$$

应用柱状电极的处理方法, 就得到方程式 (15 · 1) 的解

$$c = c_0 + \frac{i_0 \sqrt{2}}{nF \sqrt{\omega D}} \left[\frac{A(\lambda r) A'(\lambda r_0) + B(\lambda r) B'(\lambda r_0)}{A'^2(\lambda r_0) + B'^2(\lambda r_0)} \sin \omega t - \frac{A(\lambda r) B'(\lambda r_0) - B(\lambda r) A'(\lambda r_0)}{A'^2(\lambda r_0) + B'^2(\lambda r_0)} \cos \omega t \right], \quad (16)$$

式中

$$A(\lambda r) = \frac{1}{\lambda r} \operatorname{Sh} \lambda r \cos \lambda r, \quad B(\lambda r) = \frac{1}{\lambda r} \operatorname{Ch} \lambda r \sin \lambda r,$$

$$A'(\lambda r_0) = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{dA}{dr} \right)_{r=r_0}, \quad B'(\lambda r_0) = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{dB}{dr} \right)_{r=r_0}.$$

令 $r = r_0$, 就得到法拉第阻抗为

$$R_s = \frac{RT \sqrt{2}}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{\omega D}} \frac{A(\lambda r_0) A'(\lambda r_0) + B(\lambda r_0) B'(\lambda r_0)}{A'^2(\lambda r_0) + B'^2(\lambda r_0)},$$

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT \sqrt{2}}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{\omega D}} \frac{A(\lambda r_0) B'(\lambda r_0) - B(\lambda r_0) A'(\lambda r_0)}{A'^2(\lambda r_0) + B'^2(\lambda r_0)}. \quad (17)$$

当 λr 及 λr_0 比较大时 $\operatorname{Ch}(\lambda r) = \operatorname{Sh}(\lambda r) \approx \exp(\lambda r)/2$,

$$\operatorname{Ch}(\lambda r_0) = \operatorname{Sh}(\lambda r_0) = \exp(\lambda r_0)/2.$$

代入 (16) 式就得到

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF\sqrt{2D\omega}} \frac{r_0}{r} \exp[-\lambda(r_0-r)] \left\{ \left(1 - \frac{1}{1 - \sqrt{2kr_0 + (kr_0)^2}} \right) \right. \\ \left. \sin[\omega t - \lambda(r_0-r)] - \left(1 - \frac{1 - \sqrt{2kr_0 + (kr_0)^2}}{1 - \sqrt{2kr_0 + (kr_0)^2}} \right) \cos[\omega t - \lambda(r_0-r)] \right\} \quad (18)$$

当 kr 及 kr_0 很大时就得到

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF\sqrt{2D\omega}} \frac{r_0}{r} \exp[-\lambda(r_0-r)] \left\{ \sin[\omega t - \lambda(r_0-r)] - \cos[\omega t - \lambda(r_0-r)] \right\}, \quad (19)$$

而法拉第阻抗就和平面电极表式(8)相同。

四 討 論

将公式(7)(12)(14)(19)与平面电极的浓度分布式

$$c = c_0 + \frac{i_0}{nF\sqrt{2D\omega}} \exp(-\lambda x) \left\{ \sin(\omega t - \lambda x) - \cos(\omega t - \lambda x) \right\}$$

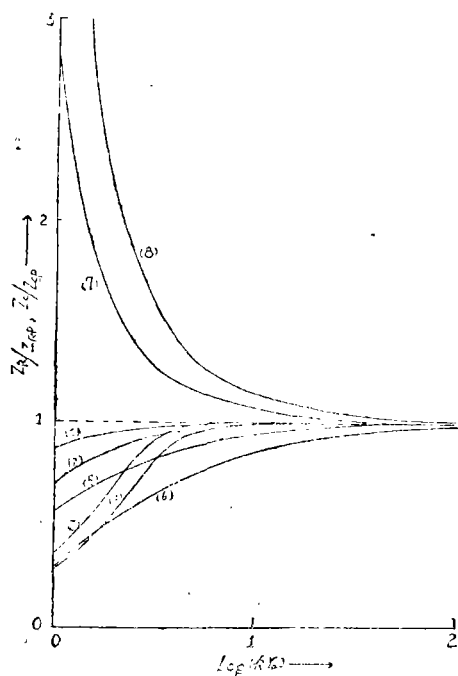


图 1. 阻抗比 $\sim \log(kr_0)$

Z_R/Z_{Rp} : (1)圆柱外; (2)球外; (3)圆柱内; (4)球内。
 Z_C/Z_{Cp} : (5)圆柱外; (6)球外; (7)圆柱内; (8)球内。

相比較,可看出在 kr 及 kr_0 很大时,浓度分布有着类似关系,考虑到 r_0-r 及 $r-r_0$ 相应为内部扩散及外部扩散时离电极表面的距离,即相应于平面电极时的 x ,那么它們之間的差別仅是因子 $\sqrt{r_0/r}$ (柱状电极)及 r_0/r (球状电极)。在外部扩散时 $r > r_0$,故扩散波收縮的速率是球 $>$ 圆柱 $>$ 平面,而在内部扩散时 $r_0 > r$,則次序相反。事实上有实际意义的仅是扩散层內分布,此层以外浓度变化已很小了,如 r_0 比扩散层厚度大得多,則电极形状对此层內浓度分布已无影响了。

从上面推导可看出柱状电极,球状电极和平面电极法拉第阻抗的差別决定于无量纲量 $\sqrt{\omega/D} r_0$,而且随着它的增加而减小。我們很容

易了解 r_0 很大时的情况,事实上平面即为圆柱及球当 $r_0 \rightarrow \infty$ 时的极限情况。而 $\sqrt{\omega/D}$ 愈大,则扩散波的波面愈接近电极表面,因此曲率半径的影响也愈小。

为了具体深入了解起见,还对阻抗进行了数字计算,并将结果对 $\text{Log}(kr_0)$ 作图(图1),图中 Z_R 及 Z_C 代表电阻及容抗,脚注 P 是指平面电极。由图可知与平面电

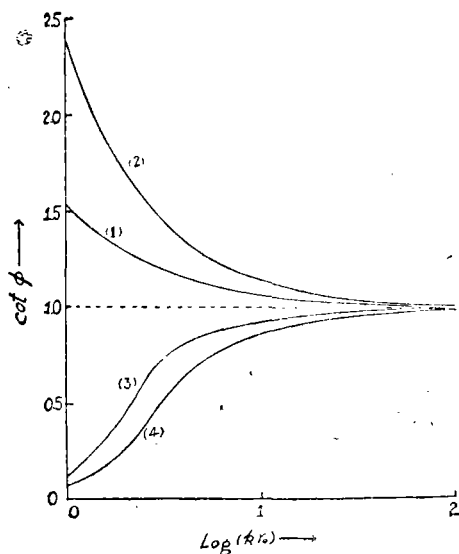


图2 $\text{Cot } \phi \sim \text{Log}(kr_0)$

(1)圆柱内 (2)球外
(3)圆柱内 (4)球内。

极的差别是球比圆柱大,电极内比电极外大,而且随着 kr_0 的增加而减少。利用阻抗数值还计算了法拉弟阻抗的相位角余切 $\text{Cot } \phi (= \omega R_s C_s)$ 的数值(图2)。由图可知与平面的偏差是球比圆柱大,而电极内是负偏差,电极外是正偏差。在实际工作中 D 约为 10^{-5} 厘米 $^2 \cdot$ 秒 $^{-1}$, ω 最低约为60弧度 $\cdot$ 秒 $^{-1}$, r_0 最小为 10^{-2} 厘米,利用以上数据算出阻抗的百分偏差,结果列于表1。由表上数据可看出只有容抗偏差较大,但也沒有超出测量误差,当 ω 提高至600弧度 $\cdot$ 秒 $^{-1}$ 时,容抗偏差就降至2%以下。

直到目前为止,用柱状电极来测量法拉弟阻抗进行得还不多,

表1. 扩散方式对法拉弟阻抗偏差的影响

$D: 10^{-5}$ 厘米 $^2 \cdot$ 秒 $^{-1}$, $\omega: 60$ 弧度 $\cdot$ 秒 $^{-1}$, $r_0: 10^{-2}$ 厘米

扩散方式	容抗 (%)	电阻 (%)
球 内	+ 6	-0.2
球 外	- 5	-0.2
柱 内	+ 3	<-0.1
柱 外	- 3	<-0.1

П.И.Долин^[5]曾用直径为0.1厘米的铂丝来研究氢离子的放电,只给出了阻抗对 ω 的图,缺乏详细数据,由于存在 H_2 的吸附,很难说明问题。J.E.B.Rondles^[6]曾用电抛光过的银丝来研究 $FeO \times 3^{4-}/FeO \times 3^{3-}$,测定了 $k=1 \times 10^{-3}$ 厘米 $\cdot$ 秒 $^{-1}$,但是沒有说明丝的半径,不过在实际工作中丝的半径总比 10^{-2} 厘米大,因此平面电极结果已可适用。

球状电极的例子在文献中很多,例如Б.В.Эршлер^[7]应用了半径为 $3 \sim 4 \times 10^{-2}$ 厘米的悬汞电极测定了 $Hg/Hg^{\#}$ 的法拉弟阻抗,得到的结果与平面电极算出的结果是一致的,还用了鋅汞齐电极^[8]测定了 $Zn/Zn^{\#}$ 系统,并将 R_s 及 $1/(\omega C_s)$ 对 $\omega^{-\frac{1}{2}}$ 作图也得到了二条平行的直线,而这一点是根据平面电极推得的结论。

上面只讨论了柱状和球状电极,实际上还用了其它形状的电极,而且即使滴汞及金属丝也非严格球面及柱面,此时扩散方程式的解是困难的,但是可以预料到,电极几何形状的影响主要应决定于 $\sqrt{\omega/D} r_0$,此时 r_0 为电极几何面的曲率半径,只要 $\sqrt{\omega/D} r_0$ 足

够大,都可作平面电极处理。例如 E. A. Укинел^[9] 曾用半径 r_0 为 0.1—0.2 厘米半球状的熔融铅作电极测定了在熔盐中 $Pb/Pb^{\#}$ 的法拉弟阻抗, 将 R , $1/(\omega Cs)$ 对 $f^{-\frac{1}{2}}$ 作图得到二条平行的直线。根据文中数据可算出 $kr_0 > 10^3$, 因此能应用平面电极的结果是完全符合上述预计的。

五 摘 要

本文计算了球状及柱状电极的法拉弟阻抗, 讨论了它们与平面电极的关系, 结果表明差别决定于无量纲量 $\sqrt{\omega/D} r_0$, 此数愈大, 则差别愈小。数字计算表明在一般实验条件下, 此偏差小于实验误差。最后还将计算结果与实验事实作了比较。

参 考 文 献

- [1] А. И. Папуланская и А. В. Панфилов, Усп. Химии., 21, 669 (1958).
- [2] H. Gerischer, Z. Phys. Chem., 198, 286 (1951); 201, 55 (1952).
- [3] 钱道蓀 中大学报本期。
- [4] Dwight, Tables of Integrals and other Mathematical Data, New York, 1947.
- [5] П. И. Долин и Б. В. Эршлер, Ж. Ф. Х., 14, 887 (1940).
- [6] J. E. B. Randles & K. W. Somerton, Trans. Faraday Soc., 48, 937, 951
- [7] К. Розенталь и Б. Эршлер, Ж. Ф. Х., 22, 1344 (1952) (1948).
- [8] К. И. Розенталь и Б. В. Эршлер, Труды 3-го Совещания по Электрохимии, М., Изд. А. Н. СССР, 1953, стр. 446.
- [9] Е. А. Укинел и Н. Г. Букув, Ж. Ф. Х., 35, 2689 (1961).
- [10] А. Н. Носова, Таблица Функций Томсона и их Первых Производных, Изд. АН СССР, 1960.

ALTERNATIVE CURRENT AND CONCENTRATION POLARIZATION

II. INFLUENCE OF THE ELECTRODIC SHAPE ON FARADIC IMPEPENCE OF DIFFUSION

Tsien Tao-sun

(Department of Chemistry)

Abstract

In this article Faradic impedance of diffusion of the spheric and the cylindric electrodes has been calculated mathematically in order to understand the influence of the electrodic shape.

It has been shown that the difference from the plane electrode is dependent upon the dimensionless quantity $\sqrt{\omega/D} r_0$ only, and the deviation will be less than the experimental error, when the latter is large enough. This condition is fulfilled practically.