

交流電与浓差极化

Ⅰ. 平面电极上的非稳态过程

錢 道 蓀

(化 学 系)

一 引 言

在电极过程动力学的研究中,交流电方法得到了广泛的应用。它用来测定电化学反应的参数^[1],研究电沉积^[2]和电解^[3]等电极过程,除此以外还用于极谱分析中^[4]。

K. Krüger^[5]很早以前就提出了交流电浓差极化理论,最近几年来它又得到了进一步的发展^[6-9],但是以上作者只考虑了稳态过程。D. C. Grahame^[8]曾考虑了初始条件,但所得到的结果仍是稳态解。本文处理了平面电极上的非稳态过程,即加上交流电后浓差过电位的建立过程及除去交流电后浓差过电位的消失过程。在文中只考虑了最简单的情况,并没有考虑吸附及二次化学反应,同时还忽略了双层电容的影响。

二 浓差过电位的建立过程

根据 Fick 第二定律,平面电极上的扩散方程为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad x \geq 0 \quad (1.1)$$

方程式满足初始条件

$$c(x, 0) = c_0, \quad x \geq 0, \quad (1.2)$$

及边界条件

$$-nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = i' + i_0 \sin \omega t, \quad t > 0, \quad (1.3)$$

$$c(\infty, t) = c_0, \quad t \geq 0. \quad (1.4)$$

式中 c 为反应物浓度, c_0 为反应物在溶液深处的浓度, D 为扩散系数, i' 为直流电流, i_0 及 ω 相应为交流电的振幅及角频率。

应用 Laplace 积分变换解此方程。 設

$$c' = c - c_0 \quad \text{及} \quad \bar{c}(x, s) = \int_0^\infty \exp(-st) c'(x, t) dt.$$

由(1·1), 并考慮到(1·2), 則 $\bar{c}(x, s)$ 滿足下列方程

$$\frac{d^2 \bar{c}}{dx^2} = \frac{s}{D} \bar{c}, \quad (2 \cdot 1)$$

而边界条件变成

$$-\left(\frac{d\bar{c}}{dx}\right)_{x=0} = \frac{i'}{nFDs} + \frac{io\omega}{nFD(\omega^2+s^2)} \quad (2 \cdot 2)$$

$$\bar{c}(\infty, t) = 0. \quad (2 \cdot 3)$$

方程式(2·1)滿足边界条件的解是

$$\bar{c} = \frac{i'}{nF\sqrt{D} s \sqrt{s}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right) + \frac{io\omega}{nF\sqrt{D}(\omega^2+s^2)\sqrt{s}} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}} x\right).$$

利用反演公式^[10]及关系式

$$\operatorname{Erfc}(\pm y) = 1 \mp \operatorname{Erf} y,$$

$$\exp(\pm jy) = \cos y \pm j \sin y,$$

$$\text{和} \quad \frac{1}{\sqrt{\pm 2j}} \operatorname{Erf}(\sqrt{\pm j} y) = C(y) \mp j S(y) \quad (3)$$

就得到表面濃度

$$c^0 = c_0 + \frac{2i'\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi D}} + \frac{io\sqrt{2}}{nF\sqrt{\omega D}} \left[\sin \omega t C(\sqrt{\omega t}) - \cos \omega t S(\sqrt{\omega t}) \right], \quad (4)$$

式中 $\operatorname{Erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-u^2) du$ 及 $\operatorname{Erfc} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^\infty \exp(-u^2) du$ 为误差函数,

而 $S(\sqrt{\omega t}) = \int_0^{\sqrt{\omega t}} \sin u^2 du$ 及 $C(\sqrt{\omega t}) = \int_0^{\sqrt{\omega t}} \cos u^2 du$ 称为

Fresnel 积分。

我們現在先看一下第二項 $c_- = \frac{2i'\sqrt{t}}{nF\sqrt{\pi D}}$, 它代表了电流 i' 所引起的濃度变

化。若 $n=1$, $D=10^{-5}$ 厘米²·秒⁻¹, 則 $c_- = 4i'\sqrt{t}$ (克分子·升⁻¹)。如 $i'=10^{-5}$ 安培·厘米⁻², 則 $t=100$ 秒时, $c_- = 4 \times 10^{-4}$ 克分子·升⁻¹。而当 $t=10^4$ 秒时, $c_- = 4 \times 10^{-3}$ 克分子·升⁻¹。如果反应物的濃度比較小, 而 i' 又比較大, 那么表面濃度的相对变化会很快, 因此法拉第阻抗的测量应尽可能保持在平衡电位附近进行, 或者使电极达到重复态或稳定态^[8], 否則就不能得到稳定的結果。

式(4)中第三項代表了交流电引起的濃度变化, 在以后的討論中, c_- 不予考虑, 則

$$c^0 = c_0 + \frac{io\sqrt{2}}{nF\sqrt{\omega D}} \left[\sin \omega t C(\sqrt{\omega t}) - \cos \omega t S(\sqrt{\omega t}) \right]. \quad (5)$$

如果极化不大, 则 c° 和 c_o 差别很小, 过电位

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \frac{c^\circ - c_o}{c_o} = \frac{RTi_o\sqrt{2}}{n^2F^2C_o\sqrt{D\omega}} \left[\sin \omega t C(\sqrt{\omega t}) - \cos \omega t S(\sqrt{\omega t}) \right]_0 \quad (6)$$

当 $t = 0$, 则 $S(\sqrt{\omega t}) = C(\sqrt{\omega t}) = 0$, 那么 $c^\circ = c_o$, $\Delta E = 0$ 。

这就是初始条件。

当 $t = \infty$, 则 $S(\sqrt{\omega t}) = C(\sqrt{\omega t}) = \frac{1}{2}$, 那么

$$c^\circ = c_o + \frac{RTi_o}{nF\sqrt{2D\omega}} [\sin \omega t - \cos \omega t], \quad (7.1)$$

而

$$\Delta E = \frac{RTi_o}{n^2F^2C_o\sqrt{2D\omega}} [\sin \omega t - \cos \omega t], \quad (7.2)$$

这就是稳态解, 它和前人 [6-8] 结果是一致的。

当 ωt 不是很小时, 可利用 $S(\sqrt{\omega t})$ 及 $C(\sqrt{\omega t})$ 的对称性展开式 [11] 代入 (6) 化简后得到

$$\Delta E = \frac{RTi_o}{n^2F^2C_o\sqrt{2D\omega}} \left[\sin \omega t - \cos \omega t + 2f_1(\omega t) \right], \quad (8)$$

$$\text{式中 } f_1(\omega t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(4k)!}{2^{4k+\frac{1}{2}} (2k)!} (\omega t)^{-(4k+\frac{1}{2})}.$$

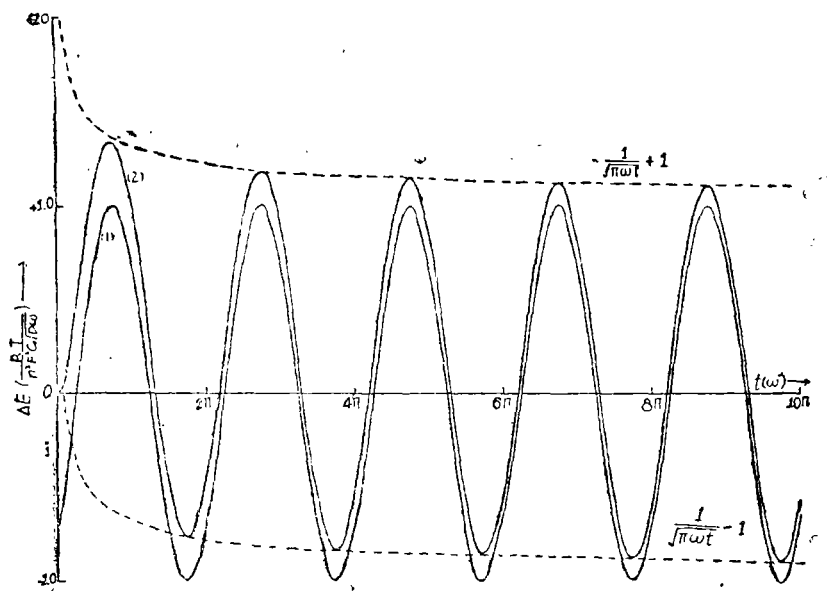


图 1 浓差过电位形成图 (1)稳态 (2)非稳态

从(6)式及(7.2)式^[11]可算出非稳态及稳态时的 ΔE 对 t 关系,结果作在图1上。由图可看出,随着 t 的增加,两曲线越来越靠近,而 ω 愈大,达到稳态所需的时间也愈短。 $f_1(\omega t)$ 收敛得很快,在 ωt 比较大时,只取第一项,则

$$\Delta E = \frac{RTi_0}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{D\omega}} \left[\sin(\omega t - \frac{\pi}{4}) + \frac{1}{\sqrt{\pi \omega t}} \right].$$

在图1中 $\frac{1}{\sqrt{\pi \omega t}} \pm 1 \sim t$ 即代表了 t 较大时 ΔE 的振幅分布,利用上式就能算出稳态与非稳态过程振幅相对差别 $\delta E = \frac{1}{\sqrt{\pi \omega t}}$,结果列于表1。

表1 交流电频率和稳定时间 t 的关系

f (秒 ⁻¹)	t_{5^*} (秒)	t_1 (秒)	$t_{0.5}$ (秒)
10	2	5×10	2×10^2
10^2	2×10^{-1}	5	2×10
10^3	2×10^{-2}	5×10^{-1}	2
10^4	2×10^{-3}	5×10^{-2}	2×10^{-1}

* t 的脚注代表 $\delta E, f = \omega / (2\pi)$

将(5)对 t 微分,并利用关系式

$$\frac{\partial E}{\partial c} = \frac{RT}{nF c_0} \frac{\partial c}{\partial t},$$

$$\begin{aligned} \text{就得到 } \frac{dE}{dt} &= \frac{RTi_0 \sqrt{2\omega}}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{D}} \left[\sin \omega t S(\sqrt{\omega t}) + \cos \omega t C(\sqrt{\omega t}) \right] \\ &\approx \frac{RTi_0 \sqrt{\omega}}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D}} \left[\sin \omega t + \cos \omega t - 2f_2(\omega t) \right] \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{式中 } f_2(\omega t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(4k+2)!}{2^{4k+5/2} (2k)!} (\omega t)^{-(2k+3/2)}$$

将上式和一般关系式

$$\frac{dE}{dt} = i\omega R_s \cos \omega t + i\omega C_s \sin \omega t$$

$$\text{相比较,就得到 } R_s = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D\omega}} \frac{1}{\omega C_s} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{2D\omega}} \quad \text{此结果与稳态解}$$

完全相同,式中 R_s 及 C_s 分别为等效串联扩散电阻及电容。由此可见在电桥法测定法拉弟阻抗时,当扩散没有达到稳态前,测量出来的结果与稳态无差别。

三 浓差过电位的消失过程

如果在交流电加上后, 经过 t_0 时间将交流电除去, 假定此时扩散已达到稳态, 则扩散方程, 初始条件及边界条件分别为

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}, \quad x \geq 0, \quad (10.1)$$

$$c'(x, 0) = \frac{i_0}{nF\sqrt{2D\omega}} \exp(-\lambda x) [\sin(\omega t_0 - \lambda x) - \cos(\omega t_0 - \lambda x)], \quad x \geq 0, \quad (10.2)$$

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0} = 0, \quad (10.3)$$

$$c'(\infty, t) = 0, \quad (10.4)$$

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x \rightarrow \infty} = 0, \quad (10.5)$$

式中 $\lambda = \sqrt{\omega/2D}$ 其它符号同前。

应用无限 Fourier 余弦积分变换解此方程。设

$$g(r, t) = \int_0^\infty c'(x, t) \cos(rx) dx.$$

利用式 (10.3—5) 就将 (10.1) 变成

$$\frac{dg}{dt} = -r^2 Dg,$$

上式的解是 $g = g(r, 0) \exp(-r^2 Dt)$ 。利用式 (10.2)

就得到

$$g(r, 0) = \frac{i_0}{nF\sqrt{D\omega}} \left[\frac{r^2 - 2\lambda^2}{r^4 + 4\lambda^4} \sin\left(\omega t_0 + \frac{\pi}{4}\right) - \frac{r^2 + 2\lambda^2}{r^4 + 4\lambda^4} \cos\left(\omega t_0 + \frac{\pi}{4}\right) \right],$$

代入 (10.2), 再利用反演公式及公式 (3) 就得到表面浓度

$$\begin{aligned} c_0 = c_0 + \frac{i_0}{nF\sqrt{D\omega}} \left\{ \left[\left(1 - C(\sqrt{\omega t}) - S(\sqrt{\omega t}) \right) \sin \omega t - \left(C(\sqrt{\omega t}) - S(\sqrt{\omega t}) \right) \right. \right. \\ \left. \left. \cos \omega t \right] \sin\left(\omega t_0 + \frac{\pi}{4}\right) + \left[\left(1 - C(\sqrt{\omega t}) - S(\sqrt{\omega t}) \right) \cos \omega t + \left(C(\sqrt{\omega t}) - S(\sqrt{\omega t}) \right) \right. \right. \\ \left. \left. \sin \omega t \right] \cos\left(\omega t_0 + \frac{\pi}{4}\right) \right\}. \quad (11) \end{aligned}$$

当 $t = 0$ 时, $c^0 = c_0 + \frac{i_0}{nF\sqrt{2D\omega}} (\sin \omega t_0 - \cos \omega t_0)$, 这就是初始条件。

当 $\omega t \rightarrow \infty$ 时, $c^0 = c_0$, $\Delta E = 0$ 。

当 ωt 不是很小时, 利用对称性展开式就得到

$$c^0 = c_0 + \frac{i_0 \sqrt{2}}{nF \sqrt{D\omega}} \left[f_2(\omega t) \sin \omega t_0 - f_1(\omega t) \cos \omega t_0 \right],$$

$$\text{而 } \Delta E = \frac{RT i_0 \sqrt{2}}{n^2 F^2 c_0 \sqrt{D\omega}} \left[f_2(\omega t) \sin \omega t_0 - f_1(\omega t) \cos \omega t_0 \right].$$

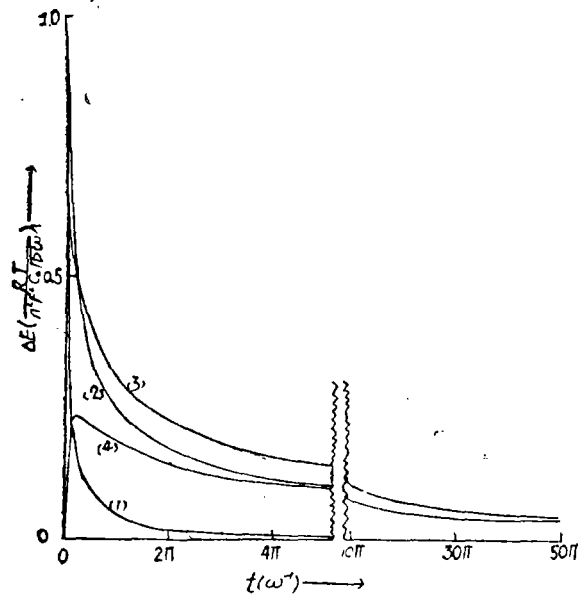


图2 浓度过电位消失图

$$\omega t_0: (1) 2n\pi + \frac{2}{4}\pi, (2) 2n\pi + \frac{3}{4}\pi, \\ (3) 2n\pi + \frac{4}{4}\pi, (4) 2n\pi + \frac{5}{4}\pi,$$

图2即为4个典型的 ωt_0 值时 $\Delta E \sim t$ 曲线, 由图可知, 在 t 比较大时, ΔE 随着时间 t 的增加而下降, 因为扩散是一个不可逆过程, 只有在不断通电下才能维持浓度梯度, 一旦电流除去后, 浓度梯度就会自发地消失。值得注意的是在 t 很小时, 此时 ΔE 的变化表现得很不规则, 在曲线(4) ΔE 还可能出现上升。这一点可从其初始浓度分布(图3)来了解, 由图3可知, 当 $\omega t_0 = 2n\pi + \frac{5}{4}\pi$ 时, 虽然 $c^0 = c_0$, 但在电极附近浓度却大于 c_0 , 因此在电流刚除去后, 由于电极附近区域内物质向电极表面扩散的结果, 使表面浓度有所上升, 造成了 ΔE 的瞬时上升。在其它三种情况下, 电极附近的浓度都是随着 x 的增加而下降, 因此在除去电流后, 由于物质向外扩散的结果, ΔE 是逐步下降的, 比较图2及3可看出, 电极附近的浓度梯度愈大, 则扩散愈快, 因而 ΔE 下降也愈快。

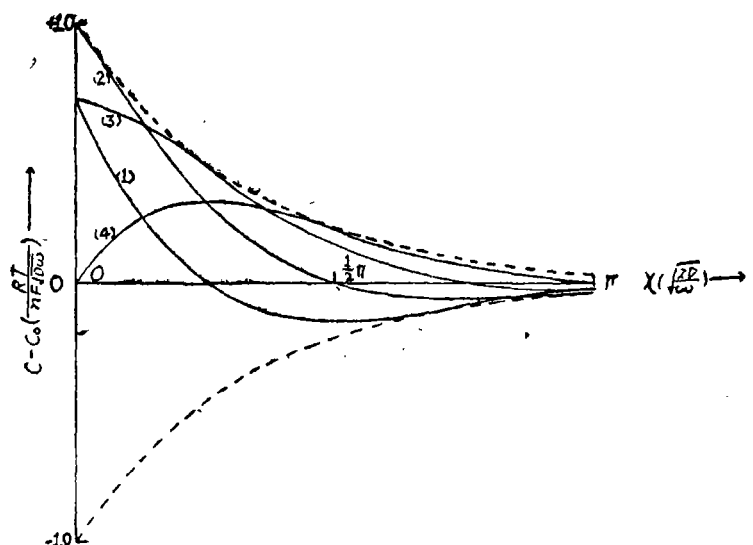


图 3 初始浓度分布图

$$\omega t_0: (1) 2n\pi + \frac{2}{4}\pi, (2) 2n\pi + \frac{3}{4}\pi,$$

$$(3) 2n\pi + \frac{4}{4}\pi, (4) 2n\pi + \frac{5}{4}\pi$$

四 摘 要

本文处理了平面电极上的非稳态过程, 结果如下:

1. 计算了过电位的形成过程, 并与稳态过程作了比较。结果表明交流电频率愈高, 则达到稳态所需时间也愈短。
2. 计算了过电位的消失过程, 并讨论了它与初始浓度分布的关系。

参 考 文 献

- [1] А.Н.Фрумкин. Труды 4-го Совещания по Электрохимии, М., Изд. АН СССР, 1959, стр.8.
- [2] А.Т.Ваграмян и З.А.Соловьева, Методы Исследования процессов Электросаждения Металлов, М., Изд. АН СССР, 1955, стр. 100.
- [3] Н.А.Изигаев, С.В.Гольдберг, 《理论电化学教程》下册, 高教出版社, 196页。
- [4] J.海洛夫斯基, 《极谱学专论》, 科学出版社, 1—32页。
- [5] F.Krüger, Z.Phys. Chem., 45, 1 (1903).
- [6] Б.В.Эрмлер, Ж.Ф.Х., 22, 683 (1948).
- [7] H.Gerischer, Z.Phys. Chem., 198, 236 (1951); 201, 55 (1952).
- [8] D.C.Grahame, J.E.C.S., 99, 370C (1952).

- [9] J.E.B. Randles, Disc. Faraday Soc., 1, 11 (1947).
[10] Hary Bateman, Tables of Integral Transforms, 1954.
[11] В.А.Диткин, Таблица Интегралы Френель, М., Изд.А.Н.СССР, 1953.

ALTERNATIVE CURRENT AND CONCENTRATION POLARIZATION

I. NON-STEADY PROCESS AT THE PLANE ELECTRODE

Tsien Tao-sun

(Department of Chemistry)

Abstract

In this paper the non-steady process at the plane electrode has been treated. The result is as follows:

1. The establishing process of polarization has been evaluated and compared with the steady-process. It is shown that the higher the frequency, the shorter the essential time is required to reach a steady-state.
2. The decay of the overpotential is calculated, and the relation with the initial distribution of the concentration is discussed.