

曲率对管状电极电化学行为的影响

吴义熔 汪正浩*

(北京师范大学化学系 北京 100875)

摘要 利用隐式差分法对管状电极对流扩散方程作了数值解,通过与平板电极电化学行为的比较,分析管状电极特性,讨论了管曲率对管状电极电化学行为的影响,并给出在管状电极中使用 Levich 近似的条件.

关键词 有限隐式差分法, 管状电极

管状电极作为高灵敏度的电化学检测器得到了广泛应用,对管状电极,最初的理论分析乃建立在 Levich^[1]的近似处理方法上. Levich 认为:在流速大,半径大时,因扩散层厚度远小于管半径,其抛物线型流速分布可以线性化,曲率影响可以忽略.从而,管状电极的对流扩散方程可简化为平板电极的对流扩散方程.1963年 Blaedel^[2]利用 $K_4Fe(CN)_6$ 作为模型化合物研究了管状电极的电化学行为,得到电流与流速、浓度、电极长度及半径的关系,其实验结果与 Levich 给出的理论是符合的,电活性物质的浓度检测下限达到 10^{-8} mol/L .此后对可逆^[3]、准可逆及不可逆^[4]的电极反应在管状电极中的电化学行为进行了更多的研究,导出了稳态电流与电位的关系式,并给出了浓度分布.

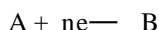
Levich 的近似方法忽略了管状电极几何特性,这对研究普遍意义上的管状电极带来了局限性.为了更好地研究管状电极的电化学行为,Wróblewski^[5]利用近似的方法求解管状电极的对流扩散方程,分析了电流对各种几何参数的依赖关系. Flanagan 利用数值解处理暂态条件下的管状电极对流扩散方程,分析了径向扩散、轴向扩散等因素对电流的影响,但他们使用的显式差分法在处理这类问题时存在明显的不足^[6,7].

利用隐式差分法, R. G. Compton^[8-11]较详细地研究了各种电化学反应机制在平板电极上的电化学行为.我们也对平板电极上发生的 EC_1 、 EC_2 反应的电化学现场 ESR 行为进行过研究^[12,13].

本文主要利用隐式差分法对管状电极的对流扩散方程作数值解,通过与平板电极电化学行为的比较,分析管状电极特性,讨论管曲率对管状电极电化学行为的影响.

1 理论分析

设电极反应



当流动方向的扩散与对流相比可以忽略时,管状电极的对流扩散方程在如图 1 所示柱坐

标内可写为

$$[\partial a / \partial r^2 + (1/r) \partial a / \partial r] = U_0 / d [1 - (r/r_0)^2] \partial a / \partial x \quad (1)$$

式(1)中, r_0 为管半径(cm), u_0 为管中心流速(cm/s), a 为 A 的浓度(mol/mL), d 为扩散系数(cm^2/s).

在极限电流下边值条件为

$$X = 0 \quad a = a_0 \quad (2)$$

$$r = r_0 \quad a = 0 \quad (3)$$

$$r = 0 \quad \partial a / \partial r = 0 \quad (4)$$

$$\text{或 } r = 0 \quad a = a_0 \quad (4a)$$

其中 a_0 为本身浓度(mol/mL).

式(4)是普遍适用的边值条件. 在半无限扩散条件下, 边值条件可以使用式(4a). 本文将只讨论半无限扩散条件下的管状电极行为, 对管中心本体浓度发生变化时的管状电极电化学行为将另文讨论

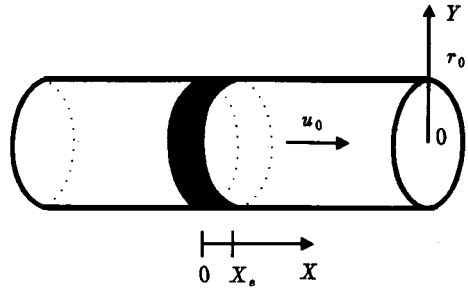


图 1 管状电极坐标示意图

Fig 1 Schematic diagram of tubular electrode

为进行数值解, 定义无因次参数如下

$$p = [1 - (r/r_0)^2]^{1/2} \quad (5)$$

$$w = x_e d / (u_0 r_0^2) \quad (6)$$

$$Y = [(2/w)^{1/3}] p \quad (7)$$

$$X = x / x_e \quad (8)$$

$$C = a / a_0 \quad (9)$$

其中 x_e 为电极长度(cm), 据上方程(1)可无因次化为

$$Y \partial C / \partial X = [1 - 2Y / (2/w)^{1/3}] \partial C / \partial Y^2 - [2 / (2/w)^{1/3}] \partial C / \partial Y \quad (10)$$

而在 Levich 近似条件下

$$p = [1 - (r/r_0)^2]^{1/2} \quad [1 - r/r_0]^{1/2}$$

$$x_e d / (u_0 r_0^2) \ll 1$$

则方程(1)简化为

$$Y \partial C / \partial X = \partial C / \partial Y^2 \quad (11)$$

在隐式差分法中差分变量定义如下

h 流动方向步长, s 径向扩散方向步长

$$X = lh \quad l = 1, 2, \dots, L; \quad Y = js \quad j = 1, 2, \dots, J$$

无因次电流 I 定义为 $I = \int_0^{r_0} (\partial a / \partial r)_{r=r_0} dX$

实际电流 $i = 2 \pi n F d a_0 x_e (2 u_0 r_0^2 / (x_e d))^{1/3} I$

2 结果与讨论

(1) 计算中我们选取 $L = 100$ ($h = 0.01$), 对式(11)利用隐式差分法求解. 图 2 给出了计算

的无因次电流 I 随 J 变化的规律

图 2 表明当 J 增大时, 无因次电流逐渐减小, 最终趋于平行于 x 轴的直线, 这说明随着差分步长逐渐减小, 计算精度不断提高, 无因次电流趋于定值 根据 Levich 的近似解, 无因次电流 $I = 0.8077^{[1]}$, 当 $J > 3000$ 时, 我们的数值解达到所要求精度, 因此, 在以下所有计算中, 采用 $S = 0.004$, 以维持足够的计算精度

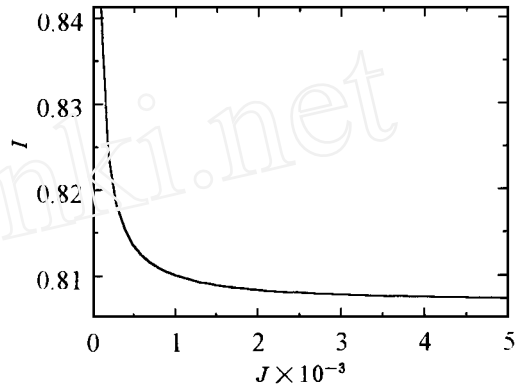


图 2 无因次电流 I 随径向差分步数 J 的变化
Fig 2 Variation of normalized current I with increase of radial grid points J

(2) Levich 近似对管状电极处理所得到的式 (11) 与流速分布线性化的平板电极无因次对流扩散方程是一致的, 因此在 Levich 近似处理中, 无因次电流不受管曲率因素 w 的影响 然而根据方程 (10) 计算所得到的无因次电流受 w 的影响, 图 3 给出了计算结果 图中, 曲线 c 由式 (10) 计算得到, 随 w 的增加, 无因次电流减小; 曲线 a 由式 (11) 计算得到, 其无因次参数 w 包括了管曲率 (r_0) 及反映对流扩散行为的参数 u_0, d , 为了进一步研究各个因素对无因次电流的影响, 我们对流速未作线性化近似的平板电极的对流扩散方程进行了数值解

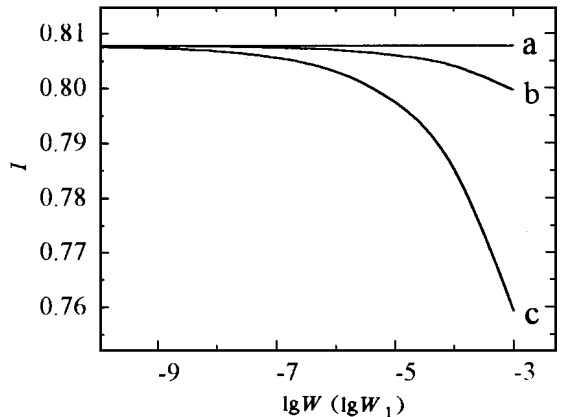


图 3 无因次电流 I 随 lgw 或 lgw_1 的变化
a Levich 近似的电极行为
b 满足式 (13) 的平板电极行为, $I \sim lgw_1$
c 满足式 (10) 的管状电极行为, $I \sim lgw$

平板电极的对流扩散方程如下^[8]

$$\frac{\partial a}{\partial y^2} = (U_0/d) \left[1 - ((b-y)/b)^2 \right] \frac{\partial a}{\partial x} \quad (12)$$

在极限电流下, 边值条件为

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad a = a_0 \\ y = 0 & \quad a = 0 \\ y = b & \quad a = a_0 \end{aligned}$$

其中 b 为流动腔半高 (cm), 其它参数的含义与管状电极的一致

将式 (12) 无因次化为

$$Y \frac{\partial c}{\partial X} = \left[1 - 2Y / (2/w_1)^{1/3} \right] \frac{\partial c}{\partial X^2} - \left[1 / (2/w_1)^{1/3} \right] \frac{a}{X} \quad (13)$$

各无因次参数定义如下

$$p_1 = [1 - (y - b)^2 / b^2] / 2$$

Fig 3 Normalized current I as a function of lgw or lgw_1

$$w_1 = dx_e / (u_0 b^2)$$

$$Y = [(2/w_1)^{1/3}] p_1$$

$$X = x/x_e$$

$$C = a/a_0$$

图 3 中, 曲线 b 是式(13)的计算结果, 显然在 w 或 w_1 很小时, 曲线 b, c 均满足 Levich 近似, 随 w 或 w_1 的增加, 三者之间显示出差异性. 曲线 a, b 之间的差异是由流速分布线性化造成的, 曲线 b, c 之间的差异我们认为这是由于管状电极与平板电极几何形状差别造成的. 根据图 3, 若要求电流相对误差小于 5%, 那么满足 Levich 近似的条件是 $w < 10^{-3.4}$. 某些文献中通常使用的典型管状电极尺寸及对流扩散参数为^[14] $r_0 = 0.1 \text{ cm}$, $X_e = 0.25 \text{ cm}$, 流量 $v_0 = 10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, $d = 5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. 根据这些参数, 此类管状电极即使在所给的流速上限时, 仍有 $w > 10^{-3.4}$, 电流误差大于 5%. 我们进一步注意到曲线 b, c 之间的差异在 $w = 10^{-3.4}$ 时为 4.2%, 而 a, b 之间仅为 0.8%, 这一结果表明电极曲率对电化学行为的影响远大于由于流速分布线性化产生的影响.

进一步观察在不同的 w 下, 根据式(10)和式(13)计算电流沿流动方向的分布, 当 $w < 10^{-6}$ 时, 二者的电流分布差别可以忽略, $w = 10^{-4}$ 时, 已可观察到明显差别, 如图 4 所示, 这种差别显然是由于电极的曲率造成的, 随着曲率半径的减小, 沿流动方向电流的衰减加快.

(3) 电极附近反应粒子的浓度分布是决定电极电化学行为的根本因素, 为了明确电极的管状特性, 即曲率对反应粒子的浓度分布影响, 我们比较了式(13)所代表的抛物线流速分布的平板电极与式(10)所代表的管状电极, 两者反应粒子在扩散方向上的浓度分布.

图 5 给出了 $w = 0.001$ 时, 在电极出口处两者沿扩散方向的浓度分布的比较, 显然, 在同样条件下, 管状电极沿扩散方向的浓度变化较慢, 浓度梯度较小, 也可以说其扩散层较厚, 因此管状电极上的电流密度较小. 形成这样的结果是与二者的不同扩散方式相关的, 图 6 给出了两种扩散方式的差别. 对平板电极, 反应粒子在扩散方向上的截面积是固定不变的; 而对于管状电极, 反应粒子在径向扩散方向的截面积不断增加, 也因此管状电极中反应粒子通量较平板电极小, 即管状电极上的电流密度小.

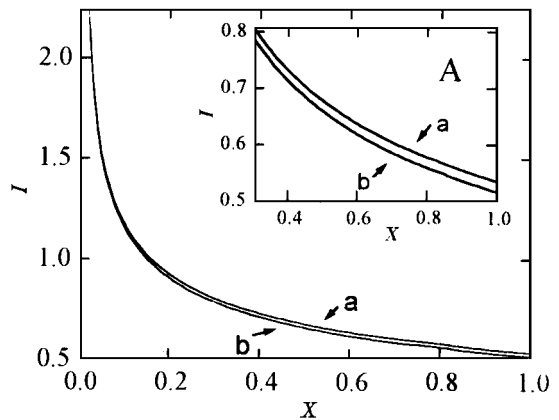


图 4 无因次电流沿流动方向的分布 (A 图是其局部放大)

a 平板电极行为, b 管状电极行为

Fig 4 The normalized current profiles in the direction of flow (A its enlarged part)

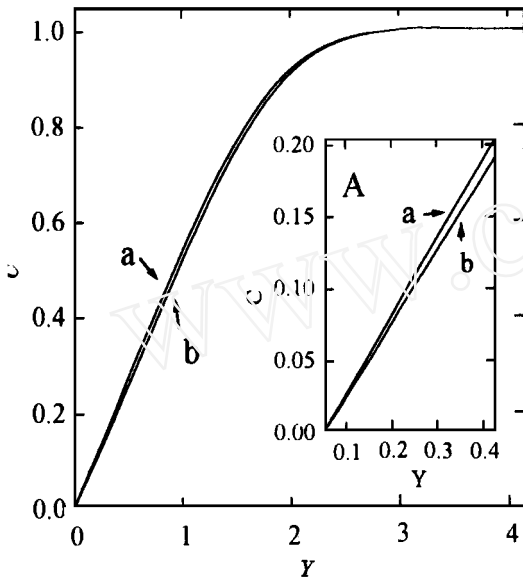


图 5 无因次浓度沿径向的分布 ($w = 10^{-3}$, $X = 1$)
 A 图是电极表面附近沿径向分布的局部放大,
 a 平板电极行为
 b 管状电极行为

Fig 5 The normalised concentration profiles in the direction of diffusion ($w = 10^{-3}$, $X = 1$)
 A is the enlarged part near the electrode surface

3 结 论

(1) 由于几何形状产生的扩散行为差别, 在其它条件相同的情况下, 管状电极扩散层厚度大于平板电极扩散层厚度, 因此电流密度较平板电极为小, 随着曲率半径减小, 这种差别迅速加大

(2) Levich 近似在许多常用的管状电极条件下具有相当的误差 ($> 5\%$), 可以利用无因次参数 $w = w_{ed} / (u_0 r_0^2)$ 作为使用该近似的判据

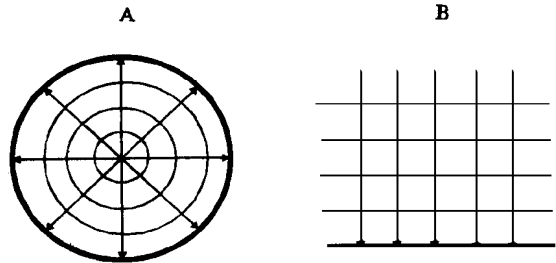


图 6 扩散方式示意图
 A. 管状电极行为
 B. 平板电极行为

Fig 6 Schematic diagram of diffusion

Effects of Curvature on the Electrochemical Behaviors of Tubular Electrode

Wu Yirong Wang Zhenghao *

(Department of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract The convective-diffusion equation of tubular electrode was solved with the implicit finite-difference numerical method. Comparing with the electrochemical behav-



iors of channel electrode, the behaviors of tubular electrode were analysed. The effects of curvature on the electrochemical behaviors of tubular electrode and the limit of applying Levich approximation to tubular electrode were discussed.

Key words Implicit-difference numerical method, Tubular electrode

References

- 1 Levich V G. *Physicochemical Hydrodynamics* Prentice-Hall, Englewood Cliff, N. J. , 1962
- 2 Blaedel W J, Olson C L, Shama L R. The tubular platinum electrode *Anal Chem.* , 1963, 35: 2 100
- 3 Blaedel W J, Klatt L N. Reversible charge transfer at the tubular platinum electrode *Anal Chem.* , 1966, 38: 879
- 4 Klatt L N, Blaedel W J. Quasi-reversible and irreversible charge transfer at the tubular electrode *Anal Chem.* , 1967, 39: 1 065
- 5 Halinas W roblowa, Gerardo Razumney. Flow-through electrodes *J. Electroanal Chem.* , 1974, 49: 355
- 6 James B. Flanagan, Lynn M arcoux. Digital simulation of tubular electrode response in the stationary and flowing solution. *J. Physical Chemistry* , 1974, 78(7): 718
- 7 Anderson J L, Moldoveanu S. Numerical simulation of convective diffusion at a rectangular channel flow electrode *J. Electroanal Chem.* , 1984, 179: 107
- 8 Richard G. Compton et al. Mass transport in channel electrode *J. Chem. Soc, Faraday Trans 1* , 1988, 84(6): 2 155
- 9 Richard G. Compton et al. Channel-electrode voltammetry. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* , 1989, 85 (8): 2 255
- 10 Richard G. Compton et al. Photoelectrochemical ESR. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* , 1988, 84(12): 4 347
- 11 Richard G. Compton et al. Mechanistic study of photoelectrochemical reactions *J. Phys. Chem.* , 1994, 98: 10 497
- 12 汪正浩, 吴义熔. 流动池的电化学现场 ESR 理论. *北京师范大学学报(自然科学版)* , 1993, 29(2): 234
- 13 Wang Zhenghao, Wu Yirong. The theory of in-situ electrochemical ESR at a channel electrode EC2 reaction *J. Electroanal Chem.* , 1993, 360: 283
- 14 Richard G. Compton et al. The theory of EC reactions at tubular electrodes *J. Electroanal Chem.* , 1981, 127: 37~ 42