

YS03/56

冶金物理化学论文集

庆祝魏寿昆教授九十华诞暨
从事工程教育事业六十七周年

《冶金物理化学论文集》编委会 编

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

· 1997

不同温度下 Randles-Sevick 方程的变化规律及其应用^①

石青荣 赵立忠 段淑贞 魏寿昆

(北京科技大学应用科学学院理化系, 北京, 100083)

【摘要】首次对循环伏安法研究中常用的 Randles-Sevick 方程在不同温度下, 尤其在高温下的适用性进行了研究。经过严密的数学推导和高精度计算, 得出峰电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha\tau)$ 不随温度变化, 即在任何温度下均为 0.4443, 而不是文献中所报道的 0.4463。因此, Randles-Sevick 方程应为:

$$i_p = 0.4443nFAC_0^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D_0^{1/2} \nu^{1/2}$$

关键词 Randles-Sevick 方程 循环伏安法 峰电流函数

1 引言

有关在室温下 Randles-Sevick 方程的研究及应用比较多^[1~4], 而在不同温度下, 特别是在高温下该方程有何变化? 电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha\tau)$ 的变化规律怎样? 极值是否等于 0.4463? 到目前为止无人考证。本文对在循环伏安法研究中常用的 Randles-Sevick 方程在各温度下的适用性进行了严密的数学推导和更精确的计算。

2 Randles-Sevick 方程的数学推导

设有如下电化学反应:



在体系无均相化学反应发生, 对流和电迁移可忽略, 且阴极过程受扩散控制的情况下, 对于平面电极, 可建立以下扩散方程:

$$\frac{\partial C_O(x, t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x, t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} \quad (3)$$

初始条件和边界条件为:

$$t=0, x \geq 0: C_O(x, 0) = C_O^*, C_R(x, 0) = 0 \quad (4)$$

^① 国家自然科学基金、北京市自然科学基金及冶金高校“有偿与资助”专项基金资助项目。

$$t > 0, x \rightarrow \infty: C_0(\infty, t) = C_0^*, C_R(\infty, t) = 0 \quad (5)$$

$$t > 0, x = 0: D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{Kt}{nFA} \quad (6)$$

在可逆情况下, Nernst 方程可作为另一边界条件:

$$\frac{C_0(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi^0)\right] = \left(\frac{D_R}{D_0}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi_{1/2})\right] \quad (7)$$

$$\text{式中 } \varphi_{1/2} = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_R}{D_0}\right)^{1/2} \quad (8)$$

在循环伏安法的条件下, 式 7 中的 φ 是时间的函数:

$$0 < t \leq \lambda: \varphi = \varphi - vt \quad (9)$$

$$t > \lambda: \varphi = \varphi - 2v\lambda + vt \quad (10)$$

将式 8 和式 9 代入式 7, 边界条件可写为:

$$\frac{C_0(0, t)}{C_R(0, t)} = \theta S_1(t) \quad (11)$$

$$\text{式中 } \theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi^0)\right] \quad (12)$$

$$S_1(t) = \begin{cases} e^{-\alpha} & t \leq \lambda \\ e^{-\alpha - 2\alpha\lambda} & t > \lambda \end{cases} \quad (13)$$

$$\alpha = \frac{nFv}{RT} \quad (14)$$

利用 Laplace 变换及卷积定理理解扩散方程, 可得:

$$\int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{C_0^* nFA \sqrt{D_0 \pi}}{1 + \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi_{1/2})\right]} \quad (15)$$

该方程采用数值法解。为了使数值解的结果能广泛适用于不同参数值的实验, 必须将式 15 无因次化, 最后可得以无因次量 $X(\alpha t)$ 、 γ 、 θ 、 $S_{\alpha}(\alpha t)$ 及 αt 表示的方程⁽²⁾:

$$\int_0^{\alpha t} \frac{X(\alpha t) dz}{\sqrt{\alpha t - z}} = \frac{1}{1 + \gamma \theta S_{\alpha}(\alpha t)} \quad (16)$$

式中 $X(\alpha t)$ 称为电流函数, 其表达式为:

$$X(\alpha t) = \frac{i(t)}{nFAC_0^* (\pi D_0 \alpha)^{1/2}} \quad (17)$$

$$\gamma = \left(\frac{D_0}{D_R}\right)^{1/2} \quad (18)$$

由式 17 和式 14 可得电流:

$$i(t) = nFAC_0^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2} \sqrt{\pi} X(\alpha t) \quad (19)$$

文献[2, 4]采用数值解法, 对等式 15 求解, 得出在常温下(25℃)的电流函数值 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$, 获得了 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ 与 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ 之间的关系, 见表 1, 电流函数的最大值为 0.4463, 峰电流为:

$$i_p = 0.4463 nFAC_0^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (20)$$

该式称为 Randles-Sevcik 方程, 广泛应用于暂态电极过程研究。但无人考证它在其他温度条件下的适用性。

表 1 可逆电化学反应的电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)^{[2,4]}$

$(\varphi - \varphi_{1/2})n/mV$	120	100	80	60	50	45	40	35	30	25
$\sqrt{\pi} X(\alpha t)$	0.009	0.020	0.042	0.084	0.117	0.138	0.160	0.185	0.211	0.240
$(\varphi - \varphi_{1/2})n/mV$	20	15	10	5	0	-5	-10	-15	-20	-25
$\sqrt{\pi} X(\alpha t)$	0.269	0.298	0.328	0.355	0.380	0.400	0.418	0.432	0.441	0.445
$(\varphi - \varphi_{1/2})n/mV$	-28.50	-30	-35	-40	-50	-60	-80	-100	-120	-150
$\sqrt{\pi} X(\alpha t)$	0.4463	0.446	0.443	0.438	0.421	0.399	0.353	0.312	0.280	0.245

3 不同温度下 Randles-Sevick 方程的变化规律

本文用数学分析的方法不仅以更高的精度验证了常温下的这些数值与关系,而且计算了更高温度下的电流函数值 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$,给出了 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ 与 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ 在不同温度下的关系图。

依据 Abel 积分方程^[5],式 15 的分析解为:

式 15 的分析解为:

$$X(\alpha t) = \frac{f(0)}{\pi \sqrt{\alpha t}} + \frac{1}{\pi} \int_0^{\alpha t} \frac{f(z)}{\sqrt{\alpha t - z}} dz \quad (21)$$

$$\text{这里 } f(\alpha t) = \frac{1}{1 + \gamma \theta S_{sa}(\alpha t)} \quad (22)$$

$$f(0) = \frac{1}{1 + \gamma \theta} \quad (23)$$

$$X(\alpha t) = \frac{1}{\pi \sqrt{\alpha t} (1 + \gamma \theta)} + \frac{1}{4\pi} \int_0^{\alpha t} \frac{dz}{\sqrt{\alpha t - z} \cosh^2(\frac{\ln \gamma \theta - z}{2})} \quad (24)$$

$$\text{这里 } \ln \gamma \theta = 6.5^{[2,4]} \quad (25)$$

由式 7、式 11、式 18 可得:

$$(\varphi - \varphi_{1/2})n = \frac{RT}{F} [\ln \gamma \theta + \ln S_{sa}(\alpha t)] \quad (26)$$

在一定温度下,给出 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ 值,用式 24 和式 26 即可求出电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ 值。图 1 中的 a 和 b 分别为 25℃ 和 300℃ 时计算机绘出的电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ 与 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ 之间的关系曲线。由图 1 可见,随温度升高,峰电流函数负移。

表 2 列出不同温度下电流函数值 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ 的计算机计算结果,计算精度为 0.0001。在不同温度下,电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ 最大值均为 0.4443, Randles-Sevick 方程应为:

$$i_p = 0.4443 n F A C_0^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad (27)$$

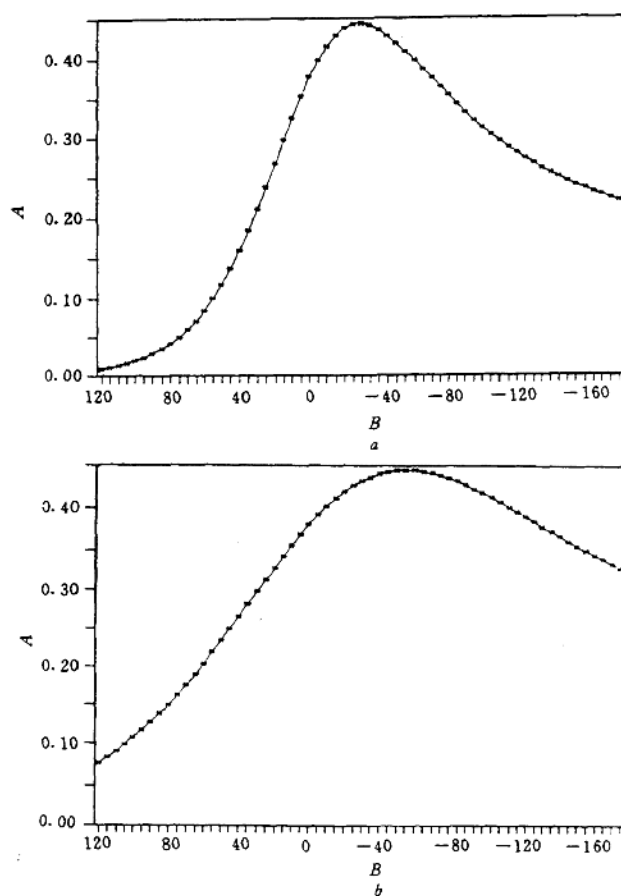


图1 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$ (表示为 A) 与 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ (表示为 B) 之间的关系
a—25°C; b—300°C

表2 可逆电化学反应的电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha t)$

$(\varphi - \varphi_{1/2})n(\text{mV})$	$\sqrt{\pi} X(\alpha t)$					
	25°C	50°C	100°C	300°C	500°C	1000°C
120.00	0.0093	0.0132	0.0231	0.0776	0.1321	0.2214
110.00	0.0136	0.0187	0.0311	0.0926	0.1486	0.2346
100.00	0.0198	0.0265	0.0417	0.1100	0.1666	0.2481
90.00	0.0288	0.0372	0.0557	0.1299	0.1858	0.2618
80.00	0.0416	0.0520	0.0738	0.1523	0.2062	0.2755
70.00	0.0596	0.0721	0.0968	0.1772	0.2276	0.2892
65.00	0.0711	0.0845	0.1104	0.1905	0.2386	0.2961
60.00	0.0844	0.0987	0.1254	0.2043	0.2498	0.3029
55.00	0.0999	0.1147	0.1420	0.2186	0.2610	0.3097
50.00	0.1175	0.1328	0.1601	0.2333	0.2723	0.3164

续表 2

$(\varphi - \varphi_{1/2})\pi/\text{mV}$	$\sqrt{\pi} X(\alpha)$					
	25 °C	50 °C	100 °C	300 °C	500 °C	1000 °C
45.00	0.1375	0.1528	0.1796	0.2482	0.2836	0.3230
40.00	0.1599	0.1748	0.2003	0.2634	0.2949	0.3296
35.00	0.1845	0.1986	0.2222	0.2786	0.3061	0.3360
30.00	0.2110	0.2239	0.2450	0.2939	0.3172	0.3424
25.00	0.2391	0.2503	0.2683	0.3090	0.3281	0.3486
20.00	0.2682	0.2772	0.2917	0.3238	0.3387	0.3547
15.00	0.2975	0.3042	0.3148	0.3382	0.3490	0.3607
10.00	0.3261	0.3304	0.3372	0.3521	0.3590	0.3665
5.00	0.3531	0.3551	0.3583	0.3653	0.3686	0.3722
0.00	0.3777	0.3777	0.3777	0.3777	0.3777	0.3777
-5.00	0.3990	0.3975	0.3950	0.3892	0.3863	0.3830
-10.00	0.4164	0.4140	0.4099	0.3998	0.3944	0.3881
-15.00	0.4297	0.4270	0.4222	0.4093	0.4020	0.3930
-20.00	0.4386	0.4363	0.4318	0.4177	0.4090	0.3978
-25.00	0.4443					
-30.00	0.4442	0.4443	0.4427	0.4310	0.4211	0.4066
-35.67			0.4443			
-40.00	0.4365	0.4401	0.4436	0.4396	0.4306	0.4145
-45.00	0.4290	0.4344	0.4410	0.4423	0.4344	0.4181
-50.00	0.4198	0.4270	0.4366	0.4432	0.4376	0.4215
-54.80				0.4443		
-60.00	0.3983	0.4087	0.4237	0.4439	0.4420	0.4275
-65.00	0.3868	0.3984	0.4159	0.4426	0.4434	0.4302
-70.00	0.3752	0.3878	0.4074	0.4405	0.4441	0.4326
-73.92					0.4443	
-80.00	0.3526	0.3665	0.3893	0.4343	0.4440	0.4368
-85.00	0.3418	0.3560	0.3800	0.4303	0.4432	0.4385
-90.00	0.3314	0.3459	0.3708	0.4258	0.4400	0.4400
-95.00	0.3216	0.3362	0.3617	0.4209	0.4403	0.4412
-100.00	0.3123	0.3269	0.3527	0.4157	0.4382	0.4423
-105.00	0.3035	0.3180	0.3441	0.4102	0.4358	0.4431
-110.00	0.2952	0.3096	0.3357	0.4045	0.4331	0.4437
-115.00	0.2875	0.3016	0.3276	0.3987	0.4300	0.4441
-121.74						0.4443
-130.00	0.2669	0.2802	0.3054	0.3807	0.4195	0.4441
-140.00	0.2552	0.2680	0.2922	0.3686	0.4115	0.4432
-150.00	0.2449	0.2570	0.2804	0.3568	0.4031	0.4417
-160.00	0.2357	0.2472	0.2696	0.3454	0.3944	0.4395
-170.00	0.2275	0.2385	0.2599	0.3345	0.3854	0.4367
-180.00	0.2201	0.2306	0.2511	0.3041	0.3765	0.4335

4 不同计算方法计算结果及讨论

计算结果(表 2)可看出,在任何温度下,所有的电流函数值总是在 0~0.4443 范围内

变化,最大值均为 0.4443,但最大值所对应的 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ 值随温度升高,由 25℃ 时的 -28.5mV 向更负的值变化(见图 2)。显然,公式 27 在高温下同样适用。

将表 1 和表 2 在 25℃ 时的数据相比较可看出,在任一 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ 值时,文献值(表 1)与本文计算值(表 2)并非完全一致,文献值几乎都比计算值大,而且在极值点附近这个差值更大。造成电流函数值不一致的主要原因可能是数值计算中要进行多次迭代,而迭代次数与迭代时所选的迭代精度对计算结果有很大影响,导致早期计算结果比本文计算结果偏大。

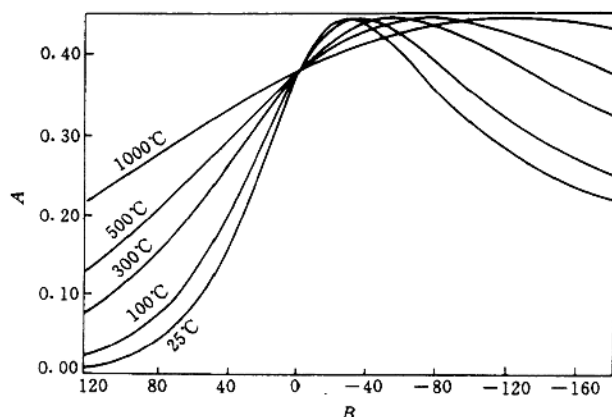


图 2 不同温度下 $\sqrt{\pi} X(\alpha)$ (表示为 A) 与 $(\varphi - \varphi_{1/2})n$ (表示为 B) 之间的关系

5 结 论

通过对 Randles-Sevcik 方程在不同温度下的适用性进行数学推导和计算机高精度计算,得出峰电流函数 $\sqrt{\pi} X(\alpha)$ 不随温度变化,在任何温度下均为 0.4443,而不是文献中报道的 0.4463。所以,Randles-Sevcik 方程应为:

$$i_p = 0.4443nFAC_0^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_0^{1/2} v^{1/2}$$

该方程在任何温度下都可应用。

参 考 文 献

- [1] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications. John Wiley and Sons Inc. 1980.
- [2] Nicholson, R. S., Shain, I., Anal. Chem., 36(1964), 706.
- [3] Reinmuth, W. H., J. Am. Chem. Soc., 79(1957), 6358.
- [4] 田昭武, 电化学研究方法, 科学出版社, 1984, 230~234.
- [5] Tricomic, F. G., Integral Equations, 31~40.

Variation Regularity and Application of Randles-Sevick Equation at Different Temperature

Shi Qingrong Zhao Lizhong Duan Shuzhen Wei Shoukun
(Dept. of Phys. Chem., Univ. of Sci. & Tech. Beijing, Beijing, 100083)

Abstract The applicability of Randles-Sevick equation commonly used in cyclic voltammetry at different temperature, especially at high temperature has been investigated first time through rigorous mathematical derivation and highly accurate computer calculation. It has been found that the peak current function $\sqrt{\pi} X(\alpha)$ is equal to 0.4443 with independence of temperature, instead of 0.4463 in some reports, consequently the Randles-Sevick equation should be expressed as follows:

$$i_p = 0.4443nFAC_0 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_0^{1/2} \nu^{1/2}$$