



研|究|生|教|材

高等院校理工类规划教材

DIANHUAXUE
FANGFAYUANLI

电化学 方法原理

舒余德 编著

H_2

O_2



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

H_2O

电化学方法原理

舒余德 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

内容简介

本书全面系统地介绍了现在广泛使用的电化学研究方法原理。全书包括稳态电极反应动力学、扩散传质的数学方法、控制电势暂态法、控制电流暂态法、线性电势扫描及循环伏安法、电化学阻抗谱、旋转电极及超微电极电化学,每种方法都详细讨论了可逆电极反应、准可逆电极反应、不可逆电极反应、前置反应机理、后置反应机理、催化反应机理及多步电荷转移反应。书中对所有的扩散方程式都有详细的数学解,并深入剖析了所有描述电极过程规律的方程式,详细讨论了隐含在方程式中的电极过程特征。全书层次分明,概念清楚。

本书可供化学、冶金、材料、化学电源、选矿、环境工程、生物、电镀及金属腐蚀与防腐等专业硕士研究生及博士研究生教学用书,同时也可作为相关专业科研究人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电化学方法原理/舒余德编著. —长沙:中南大学出版社,2015.5
ISBN 978-7-5487-1362-3

I. 电.. II. 舒.. III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第032640号

电化学方法原理

舒余德 编著

-
- 责任编辑 刘颖维
责任印制 易红卫
出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482
印 装 长沙超峰印刷有限公司
-

- 开 本 787×1092 1/16 印张 14 字数 354千字
版 次 2015年5月第1版 2015年5月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-1362-3
定 价 48.00元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

前 言

电化学方法理论经过 20 世纪 50 年代到 90 年代的迅猛发展,已基本走向成熟。编者根据这个时期原创性论文和这个时期后的综述性著作,编写出《电化学方法原理》一书献给相关学科的研究生和科技工作者。

全书共分八章:第 1 章稳态电极反应动力学概述;第 2 章扩散传质的数学方法;第 3 章控制电势暂态法;第 4 章控制电流暂态法;第 5 章线性电势扫描及循环伏安法;第 6 章电化学阻抗谱;第 7 章旋转电极;第 8 章超微电极电化学原理。上述这些方法,均详细讨论了可逆电荷转移反应、准可逆电荷转移反应、不可逆电荷转移反应、完全不可逆电荷转移反应、多步电荷转移反应、前置反应、后置反应及催化反应等电极过程的数学规律。

本书的特点是:全书涵盖了现在广泛应用的电化学方法理论,因此,该书具有适用性。为了便于读者学习和深入理解电极过程的本质,所有不同电极过程的扩散方程式都有详细数学解,方程式求解层次分明,易于理解。对所有描述电极过程规律的方程式都有详细的讨论,并分析了隐含在方程式中的电极过程特征,为鉴别电化学反应机理提供理论依据。电化学阻抗谱中的数学模型,编者作了详细的诠释,使抽象的理论成为通俗易懂的知识,易于学习。编写时,按照编者讲课的思路撰写,因此,本书的内容条理分明,概念清楚。

本书为中南大学冶金与环境学院资助出版,党委书记张宝教授、院长柴立元教授、副院长王志兴教授及副院长田庆华教授给予了大力支持和关怀。编者在此向他们表示感谢。

编写过程中,编者精读了国内外有关原创性论文和综述性著作,根据他们的成果编写了本书,这些作者的姓名都列在各章参考文献中,编者对他们的研究成果十分钦佩,并向这些作者表示感谢。

本书原为中南大学冶金物理化学、冶金、化学、选矿及金属材料等专业硕士研究生和博士研究生使用的讲义。现将讲义扩展为教材,使它更接近目前的理论发展水平。由于编者学识有限,虽然已努力了,但一定还有不少缺点和错误,敬请读者指正。

舒余德
2015 年 3 月

目 录

第 1 章 稳态电极反应动力学概述	(1)
1.1 稳态及暂态电极过程	(1)
1.2 传质过程动力学	(2)
1.3 电极反应动力学(电荷转移动力学)	(4)
1.4 耦合均相化学反应的电极反应	(10)
1.5 电化学吸附与等效电容	(11)
参考文献	(12)
第 2 章 扩散传质的数学方法	(13)
2.1 Laplace 变换	(13)
2.2 Fick's 第二定律 Laplace 变换及其解	(14)
2.3 Laplace 变换的反演(逆变换)	(16)
2.4 耦合化学反应的电极过程 Fick's 第二定律及浓度 Laplace 变换表示式	(18)
参考文献	(19)
第 3 章 控制电势暂态法	(20)
3.1 常见的控制电势方法及实验	(20)
3.2 扩散控制下的电极反应(电荷转移反应)	(22)
3.3 任意电势阶跃下可逆电极反应(可逆电荷转移反应)	(26)
3.4 任意电势阶跃下不可逆电极反应(不可逆电荷转移反应)	(32)
3.5 任意电势阶跃下准可逆电极反应(准可逆电荷转移反应)	(34)
3.6 前置反应机理	(37)
3.7 催化反应	(42)
3.8 双电势阶跃计时电流法	(45)
3.9 计时电量法(计时库仑法)	(50)
参考文献	(54)

第4章 控制电流暂态法	(55)
4.1 概述	(55)
4.2 可逆电荷转移反应	(56)
4.3 准可逆电荷转移反应	(59)
4.4 不可逆电荷转移反应	(60)
4.5 过渡时间 τ 测定方法	(61)
4.6 多步电荷转移反应	(62)
4.7 前置反应机理	(67)
4.8 催化反应的电极过程	(72)
4.9 平行电荷转移反应	(75)
4.10 电流换向阶跃法	(79)
4.11 合理电流密度及电极面积的选择原则	(82)
参考文献	(84)
第5章 线性电势扫描及循环伏安法	(85)
5.1 概述	(85)
5.2 线性电势扫描伏安法	(86)
5.3 循环伏安法	(95)
5.4 有可逆后置化学反应的电荷转移反应	(100)
5.5 伴随有不可逆后置化学反应的电荷转移反应	(104)
5.6 伴随有前置化学反应的可逆电荷转移反应	(107)
5.7 伴随有可逆电荷转移的催化反应	(110)
5.8 伴随有不可逆电荷转移反应的催化反应	(113)
5.9 多步电荷转移反应	(116)
参考文献	(118)
第6章 电化学阻抗谱	(120)
6.1 概述	(120)
6.2 电化学阻抗谱与复数的关联	(121)
6.3 等效电路的概念及等效元件阻抗谱	(123)
6.4 等效电路性质确定的依据	(126)
6.5 电极及电解池的等效电路	(126)
6.6 电化学极化的电化学阻抗谱	(129)
6.7 浓差极化的电化学阻抗谱	(132)
6.8 电化学极化和浓差极化同时存在时的电化学阻抗谱	(137)
6.9 准可逆电极反应的电化学阻抗谱	(140)
6.10 阻抗复平面图半圆旋转现象	(142)
6.11 电极表面过程的法拉第阻抗表示式	(145)

6.12	电极表面过程的法拉第阻抗与电极等效电路	(147)
6.13	$B < 0$ 时电化学反应机理与电化学阻抗复平面图的关系	(149)
6.14	$B > 0$ 时电化学反应机理及电化学阻抗复平面图的关系	(157)
6.15	状态变量的弛豫过程及时间常数	(162)
6.16	状态变量个数及有关参数值的测定	(166)
6.17	混合电势下的法拉第阻抗	(168)
6.18	电化学阻抗谱测量方法	(171)
	参考文献	(175)
第 7 章	旋转电极	(177)
7.1	前言	(177)
7.2	旋转圆盘电极	(177)
7.3	液相传质对流 - 扩散方程式	(179)
7.4	旋转圆盘电极的电化学动力学规律	(182)
7.5	旋转圆环及旋转圆环 - 圆盘电极	(187)
7.6	电极反应的中间产物的鉴别	(191)
	参考文献	(195)
第 8 章	超微电极电化学方法原理	(197)
8.1	绪论	(197)
8.2	超微球形电极	(199)
8.3	超微圆盘电极	(209)
8.4	超微电极实验仪器及电极制备	(214)
	参考文献	(215)

第 1 章

稳态电极反应动力学概述

1.1 稳态及暂态电极过程

在电极上发生如下还原电极反应：



式中：O 为反应物，氧化态；R 为还原产物，还原态； n 是电极反应转移的电子数。

电流通过电极时，在电极界面附近液层中要进行反应物转移，通过扩散反应物 O 达到电极表面发生电荷传递；除此之外，在电极附近的液层中或电极的表面上还可能发生与电极反应有关的化学反应。在电化学中，人们习惯上把发生在电极/溶液界面上的电极反应、化学反应以及电极附近液层中的传质作用等一系列变化的总和统称为电极过程。

电极过程是一个复杂的过程，可以把电极过程看作是由一连串步骤组成的。一般情况下，电极过程大致由下列各单元步骤串联组成：

(1) 电极双电层电容充电步骤。

(2) 反应粒子(离子、分子等)向电极表面附近液层迁移，称为液相传质步骤。

(3) 反应粒子在电极表面或电极表面附近液层中进行的电化学反应前的某种转化过程，如反应粒子在电极表面的吸附、配离子配位数的变化及其他的化学反应。通常，这类过程的特点是没有电子参与反应，反应速率与电极电势无关。这一步骤称为前置表面转化步骤。

(4) 反应粒子在电极/溶液界面上得到电子或失去电子，生成反应产物，叫做电荷传递步骤，或称电化学反应步骤，也叫电荷转移步骤。

(5) 反应产物在电极表面或表面附近液层中进行电化反应后的转化过程。如反应产物自电极表面脱附、反应产物的复合、分解、歧化或其他化学变化。这一过程称为随后表面转化步骤，简称随后转化。

(6) 反应产物生成新相，如生成气泡或固相沉积层，称为生成新相步骤；反应产物是可溶的，产物粒子由电极表面向溶液内部或向液态电极内部扩散，称为电化学反应后的液相传质步骤。

电极过程虽然包含 6 个连续的串联步骤，但是，从本质上看，只有四个主要步骤：液相传质步骤，电荷转移步骤，电极表面转化步骤以及双电层电容和吸、脱附引起的有效电容的充电步骤。当给电极体系施加一扰动信号(如施加一恒电势)，则响应(电流)随时间发生变化，表明电极在恒电势作用下，上述 6 个连续串联步骤所构成的电极过程，每一步骤都会随

时间而变化。实验发现,经过一定时间后,响应(电流)不再随时间而变了,得到了稳定的电流值。

电极体系在扰动(电势)作用下,响应(电流)随时间而变化的状态,叫做暂态,也叫非稳态。处在暂态的电极过程叫做暂态电极过程。响应(电流)不再随时间而变化的状态,称为稳态;处在稳态的电极过程叫做稳态电极过程。

电极过程处在暂态时,电极双电层充电没有完成;电极界面吸、脱附状态还在不断地变化;电极附近液层中的浓度随时间发生变化。由于这些参量都在随时间发生变化,导致了电极体系在恒电势作用下通过电极的电流随时间发生变化,从而产生了暂态电极过程。

当电极过程达到稳态时,双电层电容充电电流等于零,吸附所引起的覆盖度达到一个稳定值,电极附近液层浓度梯度也是一个稳定值,故通过电极的电流(响应)为一稳定值,使电极体系进入稳态电极过程。稳定的电流值代表电极反应进行的总速率。

1.2 传质过程动力学

1.2.1 Fick's 第一定律及扩散传质唯一性条件

电流通过电极时,电极表面上的电活性物质发生消耗。此时,溶液内部的反应物要不断地向电极表面补充。向电极表面输送电活性物质有三种方式:扩散、对流以及电迁移。

(1)对流:所谓对流,是指反应物的粒子(离子或分子)随着流动的液体而移动。引起对流的原因可能是液体各部分之间存在浓度差或温度差所引起的密度差,产生了自然对流,也可能是搅拌产生的强制对流。

(2)扩散:如果溶液中反应物 O 存在浓度梯度,即使在静止的溶液中也会发生该组分从高浓度区向低浓度区转移的现象,这种现象叫扩散。

现讨论线性一维的扩散情况。在时间 t 及给定位置 x 处物质 O 的流量为 $Q_0(x, t)$,它是 O 的净物质传递速率,可表示为单位时间、单位面积上物质的量($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)。因此, $Q_0(x, t)$ 表示在单位时间内,在某一垂直于扩散轴的每平方厘米的截面积上通过 O 的物质的量,它与浓度梯度成正比,由式(1-2-1)表示:

$$-Q_0(x, t) = D_0 \frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \quad (1-2-1)$$

式中: D_0 为物质 O 的扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; C_0 为物质 O 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; Q_0 为物质 O 的流量, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

式(1-2-1)为 Fick's 第一定律。

(3)电迁移:这里所说的电迁移是指反应物离子在电场作用下所发生的传质过程。

在电极过程研究中,为了不使问题复杂化,力图创造条件使电极反应物质向电极表面传递完全由扩散来完成。也就是说,使扩散成为唯一的传质方式,而使对流和电迁移传质小到可以忽略。那么如何消除对流和电迁移对扩散传质的影响呢?

为了消除对流对扩散的影响,文献中曾经采用三种方法:①实验前,电解池溶液静止一段时间;②研究电极的顶端使用屏蔽套管,即所谓屏蔽电极;③电解时间不要过长,这样可以保证电流通过研究电极时所发展起来的扩散层的厚度不会大于自然对流的影响所造成的扩

散层厚度(0.01 cm)。有关文献指出,只要电解时间小于 30 ~ 40 s,对流传质对扩散传质的影响就可以忽略。

要消除反应物的电迁移对本身扩散的影响,一般采用添加支持电解质的方法。文献指出,只要支持电解质的浓度大于电极反应物浓度的 50 倍,电迁移的影响就可以忽略。

由上述可见,当采用上述措施时,就可以得到纯扩散的传质过程。本书所讨论的暂态电化学及超微电极电化学的电极过程研究都需要采取相关的措施,防止电迁移和对流对扩散传质的影响,而对于旋转电极技术只需要防止电迁移对电极过程的影响。

1.2.2 稳态扩散和非稳态扩散(称暂态扩散)

前面已经指出,我们所研究的传质过程是属于纯扩散。那么,电极表面附近液层中的扩散是如何进行的呢?

以电流阶跃为例,当阴极有一恒定的电流通过时,电极会发生还原反应, $O + ne \rightarrow R$, 电极反应一旦发生,必然要引起电极表面附近液层中反应物浓度发生变化,破坏了电极表面附近液层浓度的均匀分布。由于电极表面上反应物 O 最先被消耗,这导致了电极附近液层出现浓度梯度。存在浓度梯度的液体层,叫做扩散层。

由于通过电极的电流是一恒定值,故随着电解时间的增加,扩散层不断地向溶液内部扩展,这导致了扩散层内部任一点浓度随时间而变化。扩散层内反应物离子浓度随时间而变化的扩散叫做非稳态扩散,通常称为暂态扩散。非稳态扩散是一种暂态,暂态是不稳定的,是暂时存在的一种状态,在外界因素作用下会变成稳态。只要有自然对流存在,经过一定时间后,扩散层的厚度就不再随时间而增长,因此,扩散层内的离子浓度也不再随时间而变化。扩散层中任一点离子浓度不随时间而变化的扩散叫做稳态扩散。在自然对流条件下,稳态扩散层的有效厚度约为 0.01 cm。因此,在自然对流条件下,由暂态扩散转为稳态扩散只需 10 s 数量级时间,扩散层的厚度就达到 0.01 cm。如果在强制对流下,达到稳态所需要的时间更短。

1.2.3 Fick's 第二定律

暂态扩散(非稳态扩散),粒子(离子、分子)的浓度是空间位置 and 时间的函数。如果只研究一维的平面电极暂态扩散过程,则粒子的浓度 $C_0(x, t)$ 是离开电极表面距离 x 和时间 t 的函数,用 Fick's 第二定律来描述反应物 O 浓度变化规律:

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (1-2-2)$$

式中: $C_0(x, t)$ 为反应物 O 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; D_0 为反应物扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; x 为离开电极表面的距离, cm; t 为电极反应所经历的时间, s。方程式(1-2-2)表达了暂态扩散的规律。在一定条件下求解方程式(1-2-2)就能得到特定条件下的浓度表示式。Fick's 第二定律是二阶偏微分方程式,求解方程式需要以下三个边界条件。

1. 初始条件

初始条件是指实验开始时,反应物 O 及产物 R 的存在状态。一般初始条件采用如下浓度:

$$t=0 \text{ 时, } C_0(x, 0) = C_0^0, C_R(x, 0) = 0 \quad (1-2-3)$$

式中: C_0^0 为反应物本体浓度。式(1-2-3)表明,实验开始时,反应物 O 在电解池中是均匀

分布,且等于本体浓度 C_0^0 ;产物 R 起始浓度为零,给解方程带来很多方便,但某些实验条件下,还得采用 $C_R(x, 0) = C_R^0$ 。

2. 半无限扩散边界条件

半无限扩散边界条件是指离开电极表面无限远处不出现浓差极化,表示式为:

$$x \rightarrow \infty \text{ 时, } C_0(\infty, t) = C_0^0 \quad (1-2-4)$$

这一条件不应理解为只有在溶液体积为无限大时才能实现。事实上,只要液相的体积足够大,以致在非稳态扩散过程时间内,与容器壁相接触的液层不发生浓差极化,式(1-2-4)就成立。这里所谓半无限是指扩散只在电极/溶液界面一侧进行。

3. 电极表面边界条件

电极表面边界条件是指电极表面浓度和浓度梯度相关联的表示式,以及所采用的实验方法所伴生的特定边界条件和电极反应的性质所确定电极表面边界条件。可见,电极表面边界条件具有专属性,是 Fick's 第二定律具有本征解的必要条件。今后将根据不同的电化学问题寻找相应的电极表面边界条件。

1.2.4 电流与电极表面浓度梯度的关系

在电极上发生如下阴极还原反应:



电极反应所消耗电荷的法拉第数等于反应物 O 通过扩散传递到电极表面反应物 O 的法拉第数,因此,根据 Fick's 第一定律得:

$$i = nFAD_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (1-2-6)$$

式中: i 为电流, A; D_0 为反应 O 扩散系数; A 为电极表面积, cm^2 ; $\left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$ 为反应物 O 的电极表面浓度梯度。式(1-2-6)对稳态和暂态扩散都适用。

1.3 电极反应动力学(电荷转移动力学)

1.3.1 电极反应速率常数及标准速率常数

在电极上发生如下电极反应(电荷转移反应):



式中: O 为反应物(氧化态); R 为电极反应产物(还原态); k_f 为正向反应速率常数, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; k_b 为逆向反应速率常数, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

如果用 ΔG_c^\ddagger 表示阴极反应活化能, ΔG_a^\ddagger 表示阳极反应活化能,则活化能与电极电势关系由下式表示:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{o.c}^\ddagger + \alpha n F \varphi \quad (1-3-2)$$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{o.a}^\ddagger - \beta n F \varphi \quad (1-3-3)$$

式中: $\Delta G_{o.c}^\ddagger$ 为 $\varphi = 0$ 时阴极反应活化能; $\Delta G_{o.a}^\ddagger$ 为 $\varphi = 0$ 时阳极反应活化能; α 、 β 分别为阴极反

应和阳极反应传递系数, $\alpha + \beta = 1$; φ 为电极电势(氢标电势)。式(1-3-2)及式(1-3-3)表明, 发生阴极还原反应时, 增加阴极电极电势, 反应活化能降低, 而阳极反应(逆反应)活化能却增加了。这是电化学动力学与化学动力学的重要区别。

根据化学动力学, 由反应式(1-3-1)分别得到阴极反应和阳极反应速率表示式:

$$v_f = k_f C_O(0, t) \quad (1-3-4)$$

$$v_b = k_b C_R(0, t) \quad (1-3-5)$$

式中: $C_O(0, t)$ 为反应物 O 在电极表面上的浓度; $C_R(0, t)$ 为反应产物 R 的电极表面浓度。

在电化学动力学研究中常常采用电流密度表示电极反应速率。根据法拉第定律, 电极反应(1-3-1)的阴极反应电流密 i_c 和阳极电流密 i_a 表示式分别是:

$$i_c = nFk_f C_O(0, t) \quad (1-3-6)$$

$$i_a = nFk_b C_R(0, t) \quad (1-3-7)$$

速率常数 k_f 和 k_b 可以用阿累尼乌斯公式表示:

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right) \quad (1-3-8)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right) \quad (1-3-9)$$

将式(1-3-2)及式(1-3-3)分别代入式(1-3-8)及式(1-3-9)得:

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{O,c}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right) \quad (1-3-10)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{O,a}^\ddagger}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT}\right] \quad (1-3-11)$$

$$k_f^0 = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{O,c}^\ddagger}{RT}\right) \quad (1-3-12)$$

$$k_b^0 = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{O,a}^\ddagger}{RT}\right) \quad (1-3-13)$$

将式(1-3-12)及式(1-3-13)分别代入式(1-3-10)及式(1-3-11)得:

$$k_f = k_f^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right) \quad (1-3-14)$$

$$k_b = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi}{RT}\right] \quad (1-3-15)$$

式中: k_f^0 及 k_b^0 为电极电势是零时的阴极反应速率常数和阳极反应速率常数。

为了得到速率常数最终表示式, 下面研究一种特殊的电化学体系。电极界面与溶液处于平衡状态, 溶液中反应物 O 和产物 R 浓度相等, 即 $C_O^0 = C_R^0$, 因此, $\varphi = \varphi^\ominus$ 以及 $k_f C_O^0 = k_b C_R^0$, 所以, $k_f = k_b$ 。将上述结果代入式(1-3-14)及式(1-3-15)得:

$$k_s = k_f^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi^\ominus}{RT}\right) = k_b^0 \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\varphi^\ominus}{RT}\right] \quad (1-3-16)$$

式(1-3-16)表明, 当电极电势为标准电极电势时, 电极反应的正向反应速率常数等于逆向反应速率常数。定义: 电极电势为标准电极电势时的电极反应速率常数称为标准速率常数(standard rate constant), 用 k_s 表示, 单位是 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 或 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

将式(1-3-16)分别代入式(1-3-14)及式(1-3-15)得:

$$k_f = k_s \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-17)$$

$$k_b = k_s \exp\left[\frac{\beta n F}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-18)$$

式(1-3-17)及式(1-3-18)分别为阴极反应速率常数和阳极反应速率常数的表示式。它们都是电极电势的函数。

1.3.2 电极反应电流 - 电势特征方程式

将式(1-3-17)及式(1-3-18)代入式(1-3-6)及式(1-3-7)得:

$$i_c = n F k_s C_O(0, t) \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-19)$$

$$i_a = n F k_s C_R(0, t) \exp\left[\frac{\beta n F}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-20)$$

当电极发生阴极极化时, 通过电极的净电流为:

$$i = i_c - i_a \quad (1-3-21)$$

将式(1-3-19)及式(1-3-20)代入式(1-3-21)得:

$$i = n F k_s C_O(0, t) \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] - n F k_s C_R(0, t) \exp\left[\frac{\beta n F}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-22)$$

式(1-3-22)为电极反应的电流 - 电势特征方程式。这是通用的动力学方程式。任何需要考虑多相动力学问题时都可以用该式或通过该式导出的演变式来处理。

1.3.3 标准速率常数与交换电流密度的关系

当电极处在平衡状态时, 通过电极的净电流 i 等于零, 表明平衡状态下, 阴极电流密度等于阳极电流密度, 所以用一个统一的符号 i_0 表示两个电极反应速率, 由式(1-3-22)得:

$$i_0 = n F k_s C_O^0 \exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi_{\text{平}} - \varphi^\ominus)\right] = n F k_s C_R^0 \exp\left[\frac{\beta n F}{RT}(\varphi_{\text{平}} - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-23)$$

i_0 称为该电极反应的交换电流密度, 简称交换电流。它表示平衡电势下氧化反应和还原反应的绝对速率。也可以说, i_0 是平衡状态下, 氧化态粒子和还原态粒子在电极/溶液界面交换速率。所以, 交换电流密度表征了电极反应在平衡状态下的动力学特征。

下面导出交换电流密度与标准速率常数的关系。

由能斯特方程式(Nernst 公式)得:

$$\frac{C_O^0}{C_R^0} = \exp\left[\frac{n F}{RT}(\varphi_{\text{平}} - \varphi^\ominus)\right] \quad (1-3-24)$$

将上式两边都乘 $-\alpha$ 幂次方得:

$$\exp\left[-\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi_{\text{平}} - \varphi^\ominus)\right] = \left(\frac{C_O^0}{C_R^0}\right)^{-\alpha} \quad (1-3-25)$$

将式(1-3-25)代入式(1-3-23)得:

$$i_0 = n F k_s C_O^{0(1-\alpha)} C_R^{0\alpha} \quad (1-3-26)$$

在特殊情况下, $C_O^0 = C_R^0$ 时, 由式(1-3-26)得:

$$i_0 = nFk_s C \quad (1-3-27)$$

式(1-3-26)及式(1-3-27)表明, i_0 与 k_s 是密切相关的两个动力学参数, 它们之间成正比关系, 以不同的方式表示电极反应动力学性质。 i_0 及 k_s 数值大, 表明电极反应易于进行, 电极体系不容易极化, 表示电极可逆性好。反之, i_0 及 k_s 数值小, 电极反应表现较小的可逆性, 电极容易发生电化极化。

应该注意到, 交换电流密度 i_0 与反应物的浓度有关。改变电极体系中某一反应物浓度时, 平衡电极电势和交换电流密度都会改变。而标准速率常数 k_s 与浓度无关, 因此用 k_s 来表示电极反应的可逆性不受浓度的影响, 是对电极反应可逆性具有本征的描述。

1.3.4 电流 - 超电势方程式

在电化学动力学研究中, 常常用电流密度 i 与超电势的函数关系来描述电极反应动力学规律。因此, 需要将方程式(1-3-22)转换为电流 - 电势方程式。用式(1-3-22)除以式(1-3-26)得:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_o^0(0, t) \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right]}{C_o^{0(1-\alpha)} C_R^0} - \frac{C_o^0(0, t) \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right]}{C_o^{0(1-\alpha)} C_R^{0\alpha}} \quad (1-3-28)$$

或

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_o(0, t)}{C_o^0} \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \left(\frac{C_o^0}{C_R^0}\right)^\alpha - \frac{C_R(0, t)}{C_R^0} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\varphi - \varphi^\ominus)\right] \left(\frac{C_o^0}{C_R^0}\right)^{-(1-\alpha)} \quad (1-3-29)$$

将式(1-3-24)及式(1-3-25)代入式(1-3-29)得:

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_o(0, t)}{C_o^0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) - \frac{C_R(0, t)}{C_R^0} \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right] \right\} \quad (1-3-30)$$

式中: $\eta = \varphi_{\text{平}} - \varphi$, 这个方程式称为电流 - 过电势方程式 (current - overpotential equation)。方程式中右端括号第一项代表阴极电流成分, 第二项为阳极电流成分。还应该注意, 方程式中含有反应物 O 及产物 R 的电极表面浓度, 这暗示在任一电极电势下都存在浓差极化对电化极化的影响, 对不同的电化学体系, 只是影响程度不同而已, 因此, 方程式(1-3-30)是对电化学动力学规律最严格的描述。

1.3.5 Butler - Volmer 方程式

如果在电极反应溶液中充分搅拌, 或电流维持在很小值, 使得电极表面浓度与本体浓度没有较大的差别, 近似地认为 $C_o(0, t) = C_o^0$, $C_R(0, t) = C_R^0$, 这样电流 - 过电势方程式(1-3-30)可简化为式(1-3-31):

$$i = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha nF \eta}{RT} - \exp \left[\frac{-(1-\alpha)nF \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1-3-31)$$

式(1-3-31)称为 Butler - Volmer 方程式 (巴特勒 - 伏尔摩方程式)。当电流 i 小于阴极极限电流或阳极极限电流 10% 时, 式(1-3-31)是式(1-3-30)的很好近似。从方程式(1-3-30)可知, 在该种情况下, $C_o(0, t)/C_o^0$ 及 $C_R(0, t)/C_R^0$ 的值在 0.9 ~ 1.1 之间。

1.3.6 可逆电极反应及不可逆电极反应

1. 可逆电极反应(可逆电荷转移反应)

由方程式(1-3-30)得:

$$\frac{i}{i_0} = \frac{C_O(0, t)}{C_O^0} \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi_{\mp} - \varphi)\right] - \frac{C_R(0, t)}{C_R^0} \exp\left[-\frac{\beta n F}{RT}(\varphi_{\mp} - \varphi)\right] \quad (1-3-32)$$

现在研究一类很重要的电极反应, 交换电流密度 i_0 及标准速率常数 k_s 都具有很大值, 致使 $\frac{i}{i_0}$ 的比值趋近零, 则式(1-3-32)简化为式(1-3-33):

$$\frac{C_O(0, t)}{C_O^0} \exp\left[\frac{\alpha n F}{RT}(\varphi_{\mp} - \varphi)\right] = \frac{C_R(0, t)}{C_R^0} \exp\left[-\frac{\beta n F}{RT}(\varphi_{\mp} - \varphi)\right] \quad (1-3-33)$$

上式整理后得:

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \frac{C_O^0}{C_R^0} \exp\left[\frac{n F}{RT}(\varphi - \varphi_{\mp})\right] \quad (1-3-34)$$

因为:

$$\frac{C_O^0}{C_R^0} = \exp\left[\frac{n F(\varphi_{\mp} - \varphi^{\ominus})}{RT}\right] \quad (1-3-35)$$

将式(1-3-35)代入式(1-3-34)得:

$$\frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} = \exp\left[\frac{n F}{RT}(\varphi - \varphi^{\ominus})\right] \quad (1-3-36)$$

由式(1-3-36)得:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O(0, t)}{C_R(0, t)} \quad (1-3-37)$$

式中: φ 为有电流通过电极时的电势; $C_O(0, t)$ 及 $C_R(0, t)$ 分别为电流通过电极时反应物 O 的电极表面浓度和产物 R 的电极表面浓度。式(1-3-37)表明, 交换电流密度很大的电化学体系中, 一般 $i \geq 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。在该种条件下, 有电流通过电极时, 电极过程仍然遵守 Nernst 方程式。这是由于交换电流密度大, 电荷传递速度快, 电势和电极表面浓度总能彼此近似保持平衡。但是所有的实际过程都是以一定的速率进行的, 当然它不具有严格的热力学上的可逆性, 只是在近似的关系中, 仍能遵守能斯特方程式。因此, 我们定义: 有电流通过电极时, 凡是能遵守能斯特方程式的电极体系, 称为可逆电极反应。可逆电极反应有如下特征: ①由于交换电流密度大, 通过电极的净电流仅是正向电流与逆向电流之间很小的差值, 因而可以认为在电极界面上总同时存在正反两个速度几乎相等的电流, 这表明电极反应能向两个方向进行; ②由于交换电流密度大, 电极反应不受阻, 因而不引起电化学极化, 此时所产生的极化由扩散引起, 故可逆电极过程属于扩散控制。一般 $i_0 > 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 属于可逆反应。

稳态可逆电极反应和暂态可逆电极反应都属于扩散控制下的极化, 但它们具有不同的数学规律。稳态扩散电化学动力学已在理论电化学中学过了, 这里不再重复。本书将详细讨论非稳态(暂态)扩散动力学规律。

2. 完全不可逆电极反应及不可逆电极反应

1) 完全不可逆电极反应(完全不可逆电荷转移反应)

如果在电极上发生下面的电荷转移反应:



假设该电极反应交换电流密度很小, 一般 i_0 小于 $10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 标准速率常数 $k_s < 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。要使该电极体系有电流通过, 需要较大的过电势才能通过单向的法拉第电流, 表明该电极反应的物质转变是不可逆的; 由于施加较大的过电势才发生单向的电极反应, 故该电极反应的能量转移也是不可逆的。那么需要多大的过电势才能只发生单向电极反应呢? 假设逆向电极反应对净电流贡献小于 0.01 时, 逆向反应的电流就可以忽略不计, 由式(1-3-31)得:

$$\frac{\exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right]}{\exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{nF}{RT}\eta\right) \leq 0.01 \quad (1-3-39)$$

温度为 25°C 时, 由式(1-3-39)计算得, $\eta > 118/n \text{ mV}$, 计算结果表明, 当过电势 $\eta > 118/n \text{ mV}$ 时, 逆向反应电流就可以忽略。在该种条件下, 式(1-3-31)简化为式(1-3-40)

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) \quad (1-3-40)$$

式(1-3-40)取对数得:

$$\eta = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i \quad (1-3-41)$$

式(1-3-41)称塔费尔公式, 表明: 当电极反应交换电流密度 $i_0 < 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 过电势 $\eta \geq 118/n \text{ mV}$ 时, 电极反应表现塔费尔规律。所以, 可以认为塔费尔行为是完全不可逆动力学的标志。因此, 文献[3]认为: 在过电势 $\eta \geq 118/n \text{ mV}$ 下只发生单向电化学反应, 并遵守塔费尔方程式的电化学体系称为完全不可逆电极反应。由方程式(1-3-40)看出, 完全不可逆电极反应, 电极表面上的反应物浓度与反应物本体浓度相等, 因此, 发生完全不可逆电极反应时, 只存在电化学极化。显然, 只有 $i_0 \leq 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 及 $k_s < 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时才会是完全不可逆电极反应体系。

2) 不可逆电极反应(不可逆电荷转移反应)

如果电极反应的交换电流密度 $i_0 > 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 标准速率常数 $k_s > 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 当过电势 $\eta \geq 118/n \text{ mV}$ 时, 只发生单向电极反应, 电流与过电势的关系式由式(1-3-30)得:

$$i = i_0 \left[\frac{C_0(0, t)}{C_0^0} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) \right] \quad (1-3-42)$$

由浓差极化动力学知:

$$C_0(0, t) = C_0^0 \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (1-3-43)$$

式中: i_d 为极限电流密度, 将式(1-3-43)代入式(1-3-42)得:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i_d}{i_d - i} \right) \quad (1-3-44)$$

式(1-3-44)表明, 当交换电流密度 $i_0 > 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 过电势 $\eta \geq 118/n \text{ mV}$ 时, 只发生单向电极反应。在该种条件下所出现的单向电极反应称为不可逆电极反应。不可逆电极反应的能量转移和物质转变也都是不可逆的。与完全不可逆电极反应不同的是: 由方程式(1-3-42)看出, 在电极反应过程, 不可逆电极反应的反应物电极表面浓度与本体浓度是不相等的, 存在浓度梯度, 同时, 方程式中还含有交换电流密度 i_0 。这些表明, 不可逆电极反

应属于混合控制，电化学极化与浓差极化同时存在。

将式(1-3-44)改写为式(1-3-45)得：

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d}{i_0} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_d - i} \right) \quad (1-3-45)$$

式(1-3-45)对混合控制的不可逆电极反应是很有用的。用 η 对 $\ln \left(\frac{i}{i_d - i} \right)$ 做图得直线，由斜率得 α ，由截距求得交换电流密度 i_0 。

3) 准可逆电极反应(准可逆电荷转移反应)

当过电势在 25 ~ 100 mV 之间时，电荷转移数 $n = 1$ ，物质传递对电势影响不大，阳极反应和阴极反应在过电势范围内对所测电流都有重要贡献。这样的电极反应称为准可逆电极反应。因为阴极反应和阳极反应都不能忽略，故准可逆电极反应仍然由方程式(1-3-31)描述电极反应规律。

现将方程式(1-3-31)改写为式(1-3-46)

$$i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) \left[1 - \exp \left(- \frac{n F}{RT} \eta \right) \right] \quad (1-3-46)$$

将式(1-3-46)两边取对数得：

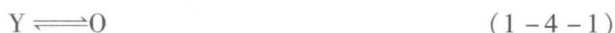
$$\lg \left[\frac{i}{1 - \exp \left(- \frac{n F}{RT} \eta \right)} \right] = \lg i_0 + \frac{\alpha n F \eta}{2.3 RT} \quad (1-3-47)$$

$\lg \left[\frac{i}{1 - \exp \left(- \frac{n F}{RT} \eta \right)} \right]$ 与 η 成线性函数关系，由直线的斜率求得阴极反应传递系数 α ；由截距求得交换电流密度 i_0 。

1.4 耦合均相化学反应的电极反应

1.4.1. 前置反应

有很多电化学反应体系，电荷转移反应常常伴随有化学反应。如有些反应粒子(分子或离子)的主要存在形态，常常不能直接在电极上放电，而要经过某些化学步骤转化生成直接参加电荷转移反应的物质。这种发生在电荷转移反应之前的化学反应称为前置反应。前置反应发生在溶液相中，故叫均相前置反应。前置反应机理用下列反应式表示：



式中：Y 为惰性物质，不能在电极上放电；O 是电活性物质，在电极上能发生电荷转移反应。在电化学文献中用 CE 符号表示前置反应。

1.4.2. 后续反应

有些电化学反应体系，电化学步骤中形成的初始反应产物，常常要经过一个化学反应才能转变为最终产物。这种发生在电荷转移反应之后的化学反应叫做后续反应。后续反应的机