

第一章 绪 论

§ 1-1 电化学科学的发展

一、电化学研究的对象

电化学是研究载流子在电化学体系中的运输和转化规律的科学。



电化学的研究对象就是研究电子、离子、空穴在原电池和电解池中质粒和能量的运输和转化规律。

二、电化学的形成

电化学作为一门科学起源于 18 世纪末。1791 年意大利的解剖学家伽伐尼 (Galvani) 做青蛙生理实验时, 在外电场的作用下用两种不同的金属端接触青蛙时发现电流通过, 青蛙体液是一种电解质溶液, 构成了第一个电化学电路, 称为 Galvani 电路。1800 年意大利物理学家伏打 (Volta) 发明了第一个化学电源, Cu-Zn 电池, 为赞扬伏打发明电池的功绩, 将电动势的单位称为伏打, Volta 的涵义是使电流流动的力。第一个电化学电路和电池的产生标志着电化学作为一门科学正式形成。

三、电化学发展的三个阶段

从 18 世纪末到现在 200 年来电化学是如何发展起来的呢? 电化学是在生产实践的推动下和理论研究的牵引下发展起来的。电化学生产包括了电解、电池、电镀、电腐蚀等等。电化学生产实践推动电化学发展的例子很多。如: 航天飞行的需要推动了高能燃料电池的研究, 卫星的能量在向阳面使用太阳能电池, 而背阳面使用了高能燃料电池, 如 Ni-Cd 电池。心脏起搏器需要高度可靠、高稳定的电

池探求推动了锂电池的研究。在氯碱工业被迅速推广应用的高效电极，推动了对钽钨阴极代替铁阴极的研究和应用。一步镀铬的需要，产生了 Ni-Fe 合金电镀。1989 年轰动世界的冷核聚变研究，探索常温电解重水获得核能，是为解决能源危机的要求。二氧化钛太阳能电池，光电能量转换率高达 33%，而且成本比一块差不多大的玻璃贵不了多少，一只手表的表盘可能既是电源又是显示器。实践与理论间的辩证关系，在电化学生产和电化学学科间已明显表现出来，重视实践对从事电化工作的人们来说是非常重要的。电化学生产、实践的需要推动着电化学科学发展。

200 年来电化发展大致可分为三个阶段：

电化学热力学，20 世纪 50 年代以前，已成熟：

电化学动力学，20 世纪 50 年代以后，还在发展：

微观电化学，20 世纪 70 年代以后，处于萌芽阶段。

电化学热力学主要是用热力学的方法研究平衡态的电化学，研究电解质溶液、化学能和电能之间的转换、平衡电极电位、可逆电池电动势、电化学方法测自由能等热力学函数等。第二次世界大战结束的 20 世纪 40 年代末电化学热力学已日趋成熟。

电化学动力学，主要是研究实际的电极过程。有电流通过的实际电化学过程，都处于非平衡态，电化学热力学有了局限性，20 世纪 50 年代开始，推动了电化学动力学形成。用宏观动力学原理，研究界面上发生的动力学行为。主要研究电极过程的速度和机理，基础方法是测定极化曲线，是目前电化研究的主流，仍在发展过程中。

20 世纪 70 年代以后谱学工具在电化研究中的应用出现了现代微观电化学，微观电化学主要是用量子力学、固体物理的理论，剖析电化过程，用谱学方法研究电极过程，使原来宏观认识上升到分子水平。但现代电化目前发展仍较缓慢，还处于萌芽状态。到目前电极过程动力学仍是主流，研究的成果最多。微观电化发展的困难有两个方面的原因：一是电极过程是一个很复杂的体系，研究的多是固液凝聚体系，而且还有固、液相复杂的界面，至今最简单的电化过程用量子力学还不能描述，其薛定鄂方程还没建立。二是反映电化过程的微观数据，在界面上反映原子、分子水平的数据不易测定，界面上几个分子厚度的信息要从两边固相-液相背景中抽出来是不容易的，而且界面信息本身很复杂，例如，电极过程的红外光谱测到的峰往往不是单个基因的尖峰而是带有统计平均值的宽峰，解析发生困难，但随着现代测试仪器技术的发展，也推动着微观电化的发展。现代电化目前还处于萌芽阶段，有很多空白，有大量工作可以做。

四、电化学的发展动向

最近 20 年,电化学主要还处在 20 世纪 50 年代建立的宏观电极过程动力学的原理和方法基础上向纵深发展的阶段,研究了大量体系,除电池、电解池外,还向其他领域渗透。今后,电化学科学的发展动向主要表现在以下几个方面:

1. 形成新的电化学理论分支,如:生命电化学、纳米电化学、环境电化学、波谱电化学、计算电化学、芯片电化学等等。

2. 计算机技术在电化学研究中的应用,推动了电化学研究在仪器、方法和数据处理方面的发展,使电化学研究智能化、数字化。

3. 界面波谱技术在电化学研究中的应用,现场波谱电化学的发展,推动着微观电化学研究成果的涌现。

4. 电化学发展很有希望的一个方向是生命电化学或生物电化学或仿生电化学,它将具有愈来愈重要的作用。叶绿素和线粒体所导致的光合作用、代谢过程、神经活动过程等生命过程都有微电流产生,可认为是电子传递的氧化-还原过程,可用电极反应的机理来解释,用电化学方法来研究和模拟,促进用电化学方法来模拟生命过程,来制造生物物质。

5. 电化学很有实用价值的一个方向是研制高性能电源。

长期以来认为不可能实现的、具有最高电势和比能量的 Li-F_2 电池,可能研制出来。电化学科学的发展将会使更高效的电池问世,新材料、新设备、新方法将会不断涌现。

镍氢电池是我国 863 计划的重中之重项目,已中试成功,现已被列入“十五”重点开发项目,可克服汞、镉的公害,容量大一倍半,可反复充电使用,是清洁能源,在电动汽车的应用上有很大前景,研制的关键是贮氢材料,现已研制出稀土合金贮氢材料,我国有丰富的稀土资源(攀枝花),将大规模投入市场代替常用的一些电池。

锂离子模块电池,是当前我国一个热点。前几年搞锂电池,发生燃爆事件后转为锂离子电池研究,虽然安全一点,但也要防事故发生。

直接甲醇燃料电池是当前研究的又一个热点,但投入生产应用还要进一步研究电化学机理。

§ 1-2 电极过程的特征

一、电池反应和电极过程

1. 电池反应

电池反应是指在电解池和化学电池中进行的电化学反应。分为两类：电池中和电解池中的化学反应。

如果实现化学反应所需能量是外部电源供给的就称为电解池中的电池反应（电能转化为化学能）。

如果体系自发地将本身的化学能变为电能就称为化学电池中的电池反应（化学能转化为电能）。

注意：化学电池（蓄电池）中进行的充电过程属于前一类。

2. 电极名称

有两类命名方法：正负极和阴阳极。

正负极是由电流方向规定的，电流从正极经过外电路流向负极（电子丰富的极）。

阴阳极是由电极反应的性质规定的，阳极上发生失电子的氧化反应，阴极上发生得电子的还原反应。

因而，原电池和电解池中阴阳、正负是不完全一致的，不要混淆，如表 1-1 所示。

表 1-1 电极名称

原电池		电解池	
阳极	阴极	阳极	阴极
负极	正极	正极	负极

3. 电极过程

电流通过溶液中的电极发生的过程称为电极过程。电池反应能进行，至少包括两种电极过程，阳极过程和阴极过程（阳极失电子氧化和阴极得电子还原），还包括液相中的传质过程（电迁移、扩散、对流）。电化学研究就是研究电极过程，就是研究电极反应和传质过程的动力学。

二、电极过程的特征

按反应类型来说,电极反应属于氧化-还原反应,然而,由于这种反应是在电极表面上进行的,它与一般的氧化-还原反应又有许多不同,其特征表现在下面两个方面:

1. 分区进行。电极是电子传递的介质,由于反应中涉及电子可通过电极和外电路传递,因此,氧化反应和还原反应可以分别在不同的地点进行,氧化反应在阳极区进行,还原反应在阴极区进行,液相中的传质过程在液相区进行,彼此独立,分区进行。

2. 电场对电极反应有活化作用。在一定范围内改变电极电势,可改变电极界面电场的强度和方向,即改变电极反应的活化能和反应速度。通过改变电极电势、控制电极表面反应的催化活性,可以将电极反应看成是特殊的异相催化的氧化-还原反应。

三、三电极法

电极过程特征是可以分区进行,失电子的氧化过程在阳极区进行,得电子的还原过程在阴极区进行,溶液中的传质过程在液相区进行,这三种过程往往是独立的,即至少在原则上可以任选一对电极和任一种导电溶液来组成电池反应。基于这一原因,电极过程可以分解为界面上的电极过程及溶液中的传质过程来分别研究,以便弄清每一种过程在整个电池反应中的地位。电化学研究的电池、电解池是一个复杂体系,把它分解为单个电极来研究,再组合起来,解决复杂的电化学体系问题。这是一种认识、研究复杂问题的一种基本方法。电极过程研究的基本方法就是分别研究单个电极上发生的过程,适应这种单个电极行为研究实验工作,往往采用三电极法。三电极法的电路如图 1-1 所示。

其中研究电极上发生的电极过程是我们研究的对象。参比电极用来测量研究电极的电势(从电位差计测得的电动势与参比电极电势之差就是研究电极的电势)。辅助电极或对电极的作用只用来通过电流,使研究电极极化。如此测得单个电极上的极化曲线,如图 1-2 所示,即研究电极上电流密度随电极电势的变化。测量极化曲线是研究电极过程动力学的基本手段。

然而,将电池反应分解为单个电极来研究,也有其缺点,即忽视了两个电极之间的相互作用,有时是不容忽视的。如果一电极上的反应产物能在溶液中溶解,然后通过溶液迁移到另一电极上去,而使后一电极的性质变化,因此,我们一方面将电池反应分解为单个电极反应来分别研究,又必须将各电极反应综合起来加

以考察，只有这样，才能对整个电化学过程有比较全面的认识。

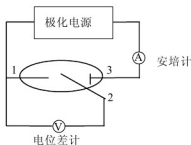


图 1-1 三电极法电路

1—研究电极；2—参比电极；3—辅助电极

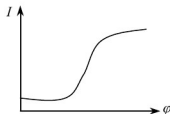


图 1-2 极化曲线

四、电极过程的基本历程

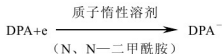
历程由分部步骤或分部反应或单元步骤组成。

电极过程是由一系列步骤串联组成，一般包括以下五个步骤和三种类型：

1. 液相传质 —— 粒子向电极表面传递（包括扩散、电迁移、对流）。
2. 反应前转化 —— 粒子在电极表面或近旁的吸附或化学变化（复合、分解、转化）。
3. 电化反应 —— 反应粒子在电极表面得到或失去电子，生成产物。
4. 反应后转化 —— 反应产物在电极表面的脱附或化学变化或形成新相（如气泡、沉积）。
5. 液相传质 —— 反应产物由电极表面向溶液或液态电极内传递（也包括扩散、电迁移、对流）。

以上五个步骤也可用图 1-3 说明。这五个步骤可归纳为三种类型，即传质、转化和电化反应。

最简单的电极过程只包括反应物向电极表面的传递，在电极上的电化反应及产物向本体溶液传递，即只包括 1、3、5 步。典型代表是芳烃（9.10—二苯基蒽）（DPA）在质子惰性溶液（N、N—二甲酰胺）中还还原为阴离子自由基（ $\text{DPA}^{\cdot-}$ ）的反应：



而不少电极过程包括 2 和 4 步，甚至更复杂一些。

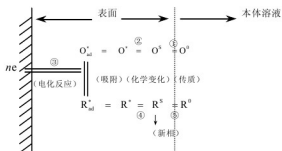


图 1-3 电极过程的基本历程

五、速控步骤

若电极反应进行速度达到了稳定值，则串联组成连续反应的分步骤以相同速度进行，这是从整个电极过程总体而言的。但从各分步骤的每一步来讲，因每一步的反应活化能大小有不同，每一步的反应速度也有不同，在各分步骤中往往可找到一个最慢步骤，这时整个电极反应速度主要由这个最慢步骤进行的速度决定，即整个反应表现的动力学特征与这个最慢步骤的动力学特征相同。例如，如果反应历程中溶液中的传质、扩散步骤最慢，则整个电极过程的进行速度服从扩散动力学的基本规律。如果电化学步骤最慢，则整个电极反应的速率服从电化学反应的基本规律。因此，最慢步骤又称为控制步骤。

各分步骤串联的电极过程达到稳定时各分步骤进行的速度必然是相同的，现在我们说存在最慢步骤，是否有矛盾呢？不矛盾，前者是从达到稳定后的整体讲，而这里是从未达到稳定前的个体来说的，各步中有的需要活化能高，反应慢，使下一步不能迅速除去反应产物，或不能迅速得到反应物，控制了下一步反应进行，前一个步骤就是最慢步骤或速控步骤。

总过程的速度由具有最高活化能，也即具有最小速率的步骤控制。为不引起混淆，建议这一步不称为最慢步骤，而称为决定速率步骤或速控步骤。对于速控步骤强调三点：

1. 与最慢步骤相比，其他步骤进行得快得多，可认为对其他步骤进行限制的主要是热力学方面——平衡常数，而不是动力学方面——反应速度常数。可认为其他步骤处于平衡可逆状态，而最慢步骤是处于非平衡的不可逆状态。速控步骤用动力学处理，其他步骤可用热力学处理。

2. 决定整个电极过程特征的控制步骤，在一定的条件下是可以改变的，例如，当液相传质速度小时，整个电极反应是由液相中扩散过程的速度控制的。但当我们加强搅拌、提高液相传质速度时，整个电极过程的控制步骤可能变成电化学反应

应步骤。旋转圆盘电极就是这样设计的，我们最关心的还是电极界面上进行的反应，旋转圆盘电极就是将主要矛盾转化到我们关心的问题上来。

3. 研究电极过程的主要目的就在于识别控制步骤和找到影响这一步骤进行速度的有效方法。为了这个目的，需要首先分别弄清楚电极反应的各类分步骤的动力学特征。包括电极上进行的电化学反应过程的特征（第三章）、溶液中传质过程特征（第二章）。

§ 1-3 电极极化

一、电极极化现象

当电极体系处于平衡态时，没有电流通过，电极上正、反方向的反应速度相等，相对应的平衡电势可由 Nernst 公式计算： $\varphi_{\mp} = \varphi_{\mp}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial C_{\text{R}}}$ 。

但实际电极过程都有电流通过电极，这时电极处于非平衡态，致使电极电势偏离平衡值，这种现象称为电极的极化现象。

二、超电势

电流通过电极，电极发生极化，极化程度大小，用超电势来描述，超电势是指某一电流密度下的电极电势 φ 与平衡电极电势 φ_{\mp} 的差值，用 η 表示。为使超电势总具有正值，规定：阳极超电势 $\eta_a = \varphi_a - \varphi_{\mp a}$ ，阴极超电势： $\eta_c = \varphi_{\mp c} - \varphi_c$ 。

三、电极反应速度

电极反应速度 v ($\text{mol} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) = $\frac{dm(\text{mol})}{Sdt(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})}$ ，即用单位时间，单位电极

面积上反应消耗的反应物来表征电极反应速度。因为电流密度 I (A/cm^2) = nFv ， n 是反应电子数， F 是法拉第常数，根据 Faraday 定律， $1F$ 电流消耗 1mol 反应物，则 $I = \frac{nF}{S} \frac{dm}{dt}$ ，电化学中常用电流密度 I 表示电极反应速度。

四、极化曲线

电流密度增加，则电极的超电势增加（更正或更负），这种电流密度与超电势关系的曲线，称为极化曲线。充电时： φ_c 变负， φ_a 变正；放电时： φ_c 变正， φ_a 变负，如图 1-4 所示。

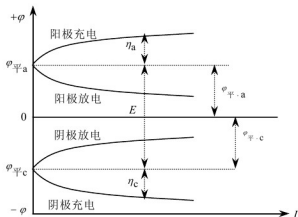


图 1-4 充(放)电极化曲线

五、研究极化曲线的作用

1. 任一电流密度下的超电势测定。
2. 任一电流密度下的极化率测定。
3. 某一物质的析出电位测定。
4. 电池充电电压或放电电压测定。
5. 任一电势下，电极过程速度测定。
6. 电极过程变化的形式（机理）探索。
7. 电极过程速控步骤的确定。
8. 电极过程的动力学参数的测定。

极化曲线表示了电极过程速度 (I) 和电极电势 (φ) 之间的关系，有广泛用途，测量和剖析极化曲线是研究电极过程动力学规律的基本手段，电极过程动力学的基本内容就是研究电极极化，极化是电极过程研究的主题和总线索。

§ 1-4 电化学研究的内容和方法

一、电化学研究的主要内容

1. 确定电极过程的速度和机理。
2. 找到速度控制步骤。
3. 测定速控步骤的动力学特征。

二、电化学研究的目的

识别速控步骤，找到影响这一步骤进行的有效方法，从而使电化学反应向有利的方向和按适当的速度进行。如识别到传质是速控步骤，可找到影响传质进行的有效方法是搅拌，搅拌可使传质加快，可提高电解的生产率。又如识别到需活化能高，难进行的得失电子的电化学过程是速控步骤，可外加电压，利用外电场活化电极过程的特点，使该电化学过程容易发生和加快进行。

三、电化学的一般研究方法

目前电化学研究的主体还是电极过程动力学，因而目前电化学的基础研究是测定电极反应的速度和确定反应机理。

1. 测定电极反应速度

电极反应速度在电化学中常用电流密度来表征，测定方法有两类：一是用仪表直接测定通过电极的电流 I ；二是通过测定其他参量计算出电流密度，即测定电极反应发生时单位电极表面、单位时间产生的物质质量。

$$i = \frac{I}{S \cdot t}, \quad \nu (\text{mol/cm}^2 \cdot \text{sec}) = \frac{dm}{S dt}, \quad i = nF\nu = \frac{nF}{S} \frac{dm}{dt}.$$

2. 确定反应机理

可分为直接确定和通过建立模型来确定两类。

(1) 直接法：直接观察或用仪器直接测定反应级数来确定。主要用于一些简单过程，如亚铁氰化钾氧化成铁氰化钾，通过对从总反应的反应物到产物电化学过程的电流密度的测定，计算电流效率来确定反应机理。将反应物和产物的浓度带入各级反应的速度方程，从符合速度公式的方指数的情况来确定反应的级数。

(2) 模型法：通过实验建立模型来确定反应机理。多数电极反应机理复杂，可将一个复杂电极过程看成是一个黑盒子，盒子中的情况不知道，但可通过刺激，

观察反馈，看到外界刺激下黑盒子行为。模型法是研究未知事物及过程常用的一种方法。

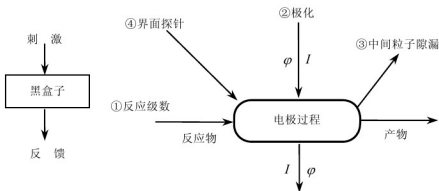


图 1-5 通过实验建立模型

电化学过程的刺激可用四种方法：

① 反应级数测定法：反应界面在黑盒子中看不见，但加入的反应物和出来的产物可以测定，通过物质浓度的测定，测定反应级数，从而确定反应的机理。

② 极化法：用电流或电势极化黑盒子，产生反馈的极化电势或极化电流，从而得到极化曲线，从相应的规律和公式来判断机理。如循环伏安图 1-6 所示，图上一个尖峰的出现，表征有一个过程发生，从而可确定有几个步骤。

③ 中间粒子隙漏法：在黑盒子上打一个微孔，通过黑盒子的隙漏，可以观测反应的中间粒子，从而确定机理。

④ 表面探针法：在黑盒子上插一根探针，观测黑盒子中电化学反应进行的历程，考察中间过程，来确定机理。

从上面实验观察的实验事实，提出可能的反应历程，建立反应模型，再将模型反馈到实验中验证。通过验证修改模型，反复多次，建立起较合理的反应历程模型（由那些基本反应或分步骤构成总反应）：

实验信息 模型

建立模型时要注意四点：A. 提出多个模型。根据实验信息，提出的模型可能不是唯一的解，应提出多个模型，若其中一个模型返回到实验信息中验证，符合全部实验事实，该模型就成立。B. 提出有充足实验信息的模型。不应根据片面的、不充足的实验信息建立模型。从局部的实验信息建立的模型，只可能解释

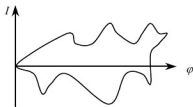


图 1-6 循环伏安图

部分事实,但其他事实就不能解释,模型要建立在尽可能充足的实验信息基础上。C. 提出有判别性的模型。模型在某一范围内适用,不要不合理地外推。D. 提出的模型要完善、补充。随科学技术的进步,新测定手段的发明,收集的实验信息补充后要完善、修改模型。建立模型不是搞逻辑游戏,而是认识客观规律的一种方法,对看不见、摸不着的黑盒子中的情况,要建立模型必须慎重,不要想一步登天,建立起终结模型,随着研究手段的发展,发现新信息,可修正、完善模型。应有求实、严谨的科学态度。

四、电化学的常用测定方法

1. 极化曲线法,分为稳态法和暂态法两类

(1) 稳态法:测定各电极电势下的稳态电流密度,适用于慢反应,当 $i^0 \leq 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $K \leq 10^{-2} / \text{sex}$ 的慢反应,可用稳态法,常用以下四种方法:

① 稳态极化曲线法(VI):这是一种经典的方法,测各稳定电极电势下的稳态电流密度,得到电压-电流关系曲线。

② 极谱法(RME):用滴汞电极,电极表面不断更新,重复性高,用半波电势定性($\phi_{1/2}$),用极谱波高定量(h)。1920年 Heyrovs 首先提出,以后有很大发展。

③ 旋转圆盘电极法(RDE):电极圆盘在电液中以一定速度旋转,使电液均匀搅拌,在整个电极表面获得均匀的电流密度,使电化学过程突出,在一定转速、一定电势下,获得稳态电流密度,改变转速 ω ,测定一定电势 ϕ 下的稳态电流密度 i ,得到稳态极化曲线,1942年由列维奇提出,1959年佛努姆京将其发展。

④ 微电极法(ME):通过电流很微小,电极过程微弱、缓慢,可认为是稳态过程,20世纪40年代兴起,由于测定微电流仪器的精度不够停滞了30年,20世纪70年代以后又发展起来。半径属毫米级电极称为常规微电极,建立在线性扩散理论上,如微圆盘、微圆球、微柱形、微条型电极。半径属微米(10^{-4} cm)、纳米(10^{-7} cm)级电极称为超微电极,建立在多维扩散理论基础,有许多优良的电化学特征。

(2) 暂态法:测定各电极电势下的瞬间电流密度。可用于快反应: i^0 、 K 较大的反应用暂态法,常用以下三种方法:

① 电势(电流)阶跃法,分为:电势阶跃法、电流阶跃法、如图1-7(a)、图1-7(b)所示。

② 线性电势扫描法,有两种:锯齿波电势扫描得到线性单扫描伏安曲线,用LSV表示。三角波电势扫描得到循环伏安曲线,用CVC表示,如图1-8(a)和

图 1-8 (b) 所示。

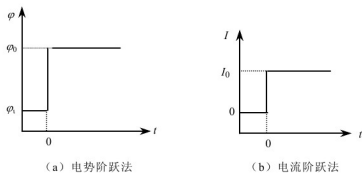


图 1-7 电势(电流)阶跃法

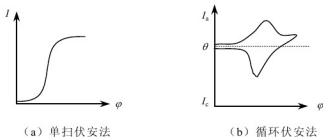


图 1-8 线性电势扫描法

电势扫描法于 20 世纪 60 年代兴起, 现还在发展, 是用得最多的方法。

③ 交流阻抗法 (EIS): 用 R-C 组成电路, 模拟电解池在交流信号下的电性质, 测定电化学体系的复数阻抗图, 对其解析进行研究。于 20 世纪 50 年代兴起, 现还在发展。

2. 中间粒子检测法: 常用两种方法

① 旋转圆盘-圆环电极法 (DDRE), 盘上反应的中间粒子在旋转下被抛到环上, 通过环电位判断中间离子是什么(定性), 通过环电流测定中间离子有多少(定量)。

② 波谱现场电化学法, 将波谱仪器与电化学仪器结合, 现场 (In-Situ) 检测电化学信号。关键是将电化学信息连接到波谱仪器上的接口电解池的设计。常用的波谱有: 可见 (IV)、红外 (IR)、紫外 (UV)、喇曼 (Raman)、X 射线 (XP)、电子自旋共振 (ESR)、电子顺磁共振 (EPR)、质谱 (MS)、椭圆偏振 (SE) 等。

3. 界面探针法 (表面分析)

常用：表面增强喇曼光谱（SERS），表面扫描探针（STM），隧道扫描电子显微镜（CSTM），原子力扫描电子显微镜（AFM），石英晶体微天平（QCM）等。

4. 反应级数法

经典的动力学方法，只运用于最简单的电化学反应。

五、电化学反应机理研究示例——Kolbe 反应机理的波谱现场电化学研究

1. 前言

羧酸盐的阳极氧化是有机电化工业制备高级烃的重要反应，这个反应首先由 Kolbe 提出，常称为 Kolbe 反应： $\text{RCO}_2^- - \text{e} \xrightarrow{-\text{CO}_2} \text{R}^{\cdot}$ ，其反应机理在 1967 年 A. K. Vijn 总结前人的工作后提出： $\text{RCO}_2^- \rightarrow \text{RCO}_2^-$ （吸附） $\xrightarrow{-\text{CO}_2} \text{R}^{\cdot} \rightarrow (\text{RR})$ ，这个反应机理，在其前后都人用实验验证，1962 年 Dickenson 指出其氧化电势较高，为 2.2~2.8V (VS.NHS)。1984 年 Bockman 用现场质谱电化学测定了： $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{e} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 的电流效率。1978 年 Samskog 用电子顺磁共振谱发现 RCO_2^{\cdot} 存在的半衰期为 10^{-8}sec 。

在前人工作的基础上，本研究用 SNIFTIRS——差分规一化表面傅里叶变换红外光谱电化学考察了 Kolbe 反应，发现该反应有中间粒子——羧酸存在，用上面提出的反应机理不能解释，有必要修正、完善。

2. 实验

Kolbe 反应在阳极进行，为适应这种单个电极行为的研究，采用“三电极”法。

现场红外电化学研究采用阶跃电势法，测定研究电极上电流密度随电势阶跃变化的极化曲线和红外吸收峰的变化规律。红外电解池采用了薄层反射式红外电解池，液层厚度为几个微米，本实验用了 $3\mu\text{m}$ 。所用红外现场电化学研究装置，如图 1-9 所示。

恒电位仪控制红外电解池，研究电极在每一阶跃电势下，连续累计 100 次扫描，测定红外图和电流极化图，将测定电势下干涉图与背景图进行差谱处理，得到高分辨、高灵敏度红外差谱图。

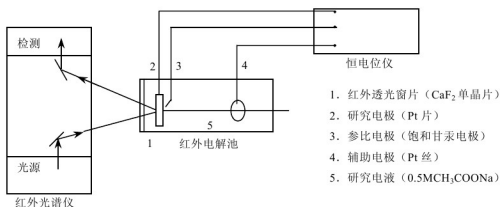


图 1-9 红外光谱现场电化学研究装置

3. 结果和讨论

实验测得 $0.5\text{MCH}_3\text{COONa}$ 水溶液在 Pt 电极上的极化曲线如图 1-10 所示, 从曲线可知 Pt 电极上 CH_3COONa 液约在 1.9V 开始氧化。

在 $0.0\sim 1.9\text{V}$ 间电势循环扫描得到其循环伏安曲线, 如图 1-11 所示。从曲线可知, 扫描电势正向增加出现三个氧化峰, 扫描电势反向降低出现二个还原峰。

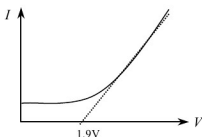


图 1-10 线性电势扫描伏安曲线

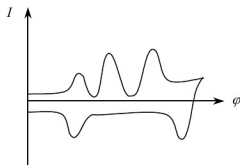


图 1-11 循环电势扫描伏安曲线

在 $1.9\sim 3.0\text{V}$ 间电势扫描时, 得到红外线差谱图, 如图 1-12 所示。

从差谱图可知有两种类型的红外差谱峰: 三个向上峰, 对应过程为物质减少, 二个向下峰, 对应过程为物质增加。

从红外差谱图上读出不同电势范围峰的波数及对应的物质如表 1-2 和表 1-3 所示。

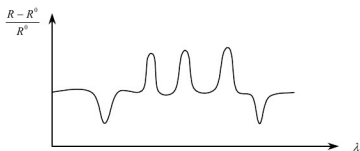


图 1-12 红外差谱图

表 1-2 电势从 0.0V 调至 1.9V 的红外差谱峰

向上峰	1417cm ⁻¹	1562cm ⁻¹	1650cm ⁻¹	向下峰	1710cm ⁻¹	1278cm ⁻¹
对应	CH ₃ COO ⁻ 减少		H ₂ O 减少	对应	CH ₃ COOH 增加	

表 1-3 电势从 1.9V 调至 3.0V 的红外差谱峰

向上峰	1417cm ⁻¹	1562cm ⁻¹	1650cm ⁻¹	1278cm ⁻¹	1710cm ⁻¹
对应	CH ₃ COO ⁻ 减少		H ₂ O 减少	CH ₃ COOH 减少	

可推知电势从 0.0V 调至 1.9V 发生了反应： $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ 。

可推知电势从 1.9V 调至 3.0V 上反应继续进行的同时，还发生了下列反应： $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{e} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 。

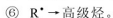
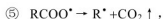
中间产物 $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot$ 的存在已被电子顺磁共振谱 EPRS 测得，其半衰期为 10^{-8}sec 。其分解产生 CO_2 和 CH_3^\cdot ， $\text{CH}_3\text{COO}^\cdot \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{CH}_3^\cdot$ 。

在电势低于 1.9V 的红外图上没有 2345cm^{-1} 的 CO_2 峰，1.9V 后随电势增加 2345cm^{-1} 峰增加，表明 CO_2 增加。其 $\text{CH}_3^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4$ 已被透气现场质谱电化学检测到。

4. 结论

发现了阳极氧化发生后 (1.9V) 有羧酸形成，且随反应进程产生、增加和减少，这个现象的发现，前人提出的 Kolbe 反应的机理不能解释，应作补充、修正，应增加中间物羧酸的形成和消失两个基元反应。修正后的 Kolbe 反应机理可能是：

- ① $\text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{OH}^-$,
- ② $\text{RCOOH} \rightarrow \text{RCOOH}$ (吸附),
- ③ RCOOH (吸附) $-\text{e} \rightarrow \text{RCOO}^\cdot + \text{H}^+$,
- ④ $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$,



$\text{CH}_3^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4$ 这一步已被质谱现场电化学方法检测到, 其基本方法如下所示。

5. 质谱现场电化学方法

(1) 质谱电解池接口, 其示意图如图 1-13 所示。

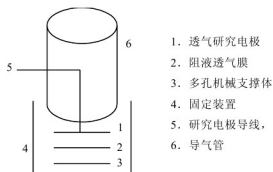


图 1-13 质谱电解池接口

(2) 质谱现场电化学基本装置, 如图 1-14 所示。

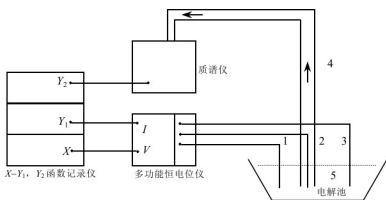


图 1-14 质谱现场电化学装置

1—辅助电极; 2—研究电极; 3—参比电极; 4—导气管; 5—研究电极

(3) 质谱现场电化学测定结果如图 1-15 和图 1-16 所示。