

# 目 录

第一章 电极 - 电解质溶液界面上的双电层 .....	1
1.1 双电层结构的理论模型 .....	2
1.1.1 平行板电容器模型 .....	2
1.1.2 Gouy - Chapman 模型 .....	3
1.1.3 Stern 模型 .....	7
1.1.4 Grahame 模型 .....	11
1.1.5 Bockris 模型 .....	15
1.2 理想极化电极的热力学性质 .....	16
1.2.1 Lippmann 方程 .....	17
1.2.2 电毛细现象 .....	19
1.2.3 零电荷电位 .....	21
1.3 特性吸附 .....	24
1.3.1 离子和分子在电极上的吸附 .....	24
1.3.2 吸附等温线 .....	27
参考文献 .....	28
第二章 电化学反应动力学 .....	30
2.1 电化学反应的理论 .....	30
2.1.1 电化学反应的能级表示 .....	30
2.1.2 电化学反应的电流 - 电位方程 .....	31
2.1.3 标准速率常数和交换电流 .....	35
2.2 电流 - 过电位方程 .....	37
2.2.1 电流 - 过电位方程的一般形式 .....	37
2.2.2 Butler - Volmer 方程 .....	39
2.2.3 Tafel 公式 .....	41
2.2.4 快速电极反应 .....	44
2.3 传质的作用 .....	45
2.3.1 质传递类型 .....	45

2.3.2 稳态扩散的半经验处理 .....	46
2.3.3 质传递效应对电流 - 过电位方程的影响 .....	48
参考文献 .....	50
<b>第三章 扩散</b> .....	<b>51</b>
3.1 数学准备 .....	51
3.1.1 拉普拉斯变换 .....	51
3.1.2 误差函数 .....	56
3.1.3 Bessel 方程和 Bessel 函数 .....	58
3.2 两种溶液交界处的扩散——液接界电位 .....	60
3.2.1 液接界电位的 Henderson 公式 .....	60
3.2.2 两种特殊情况的液接界电位 .....	61
3.2.3 液接界电位的间接测量和消除 .....	64
3.3 电极附近的扩散 .....	67
3.3.1 平板电极一维扩散 .....	67
3.3.2 三维扩散 .....	69
3.3.3 稳态扩散和非稳态扩散 .....	71
3.4 非稳态扩散方程的求解 .....	73
3.4.1 平板电极一维扩散 .....	73
3.4.2 球形电极附近的扩散 .....	76
3.4.3 圆柱形电极内部的扩散 .....	76
3.5 旋转圆盘电极的稳态扩散 .....	81
3.5.1 旋转圆盘电极的流体动力学 .....	81
3.5.2 旋转圆盘电极上的质传递 .....	82
参考文献 .....	85
<b>第四章 电位阶跃下的电化学反应</b> .....	<b>86</b>
4.1 平板电极上的电位阶跃 .....	86
4.1.1 阶跃至扩散控制电位 .....	86
4.1.2 可逆电化学反应下的电位阶跃 .....	89
4.1.3 准可逆电化学反应的电位阶跃 .....	95
4.1.4 完全不可逆电化学反应的电位阶跃 .....	99
4.2 球形电极上的电位阶跃 .....	101
4.3 平板电极上的双电位阶跃 .....	104

4.3.1 扩散方程的求解 .....	105
4.3.2 电流 - 时间关系 .....	110
参考文献 .....	112
<b>第五章 电位扫描下的电化学反应 .....</b>	<b>113</b>
5.1 引言 .....	113
5.2 平板电极上的 LSV 电流响应 .....	114
5.2.1 可逆反应 .....	114
5.2.2 峰电流和峰电位 .....	119
5.2.3 双电层电容和溶液电阻的影响 .....	121
5.2.4 完全不可逆反应 .....	122
5.2.5 准可逆反应 .....	124
5.3 三角波电位扫描的电流响应 .....	127
5.3.1 平板电极上的可逆反应 .....	127
5.3.2 吸附物质的循环伏安图 .....	130
参考文献 .....	131
<b>第六章 控制电流下的电化学反应 .....</b>	<b>133</b>
6.1 引言 .....	133
6.2 控制电流条件下扩散问题的数学处理 .....	134
6.3 恒电流法的 Sand 方程 .....	136
6.4 恒电流下的电位响应 .....	139
6.4.1 可逆反应 .....	139
6.4.2 完全不可逆反应 .....	140
6.4.3 微电流恒流下的准可逆反应 .....	141
参考文献 .....	143
<b>第七章 电极交流阻抗 .....</b>	<b>145</b>
7.1 交流电回路 .....	145
7.1.1 相角和复阻抗 .....	145
7.1.2 电解池的等效电路 .....	148
7.2 法拉第阻抗 .....	149
7.2.1 法拉第阻抗的电路特性 .....	149
7.2.2 电极反应的法拉第阻抗 .....	150

7.2.3 由法拉第阻抗求动力学参数 .....	154
7.2.4 法拉第阻抗的矢量图 .....	156
7.3 交流阻抗测量结果的分析 .....	157
7.3.1 电极交流阻抗的分解 .....	157
7.3.2 复平面图形分析 .....	160
7.3.3 实际电化学体系的复平面图 .....	166
7.4 阻抗图的半圆旋转现象 .....	167
参考文献 .....	172
<b>第八章 半导体光电化学基础</b> .....	174
8.1 半导体和电解液的电子能级 .....	174
8.1.1 半导体的电子能级 .....	174
8.1.2 电解液的电子能级——绝对电极电位 .....	178
8.2 半导体/电解液界面 .....	179
8.2.1 平衡状态 .....	179
8.2.2 平带电位 .....	181
8.3 半导体电极的光效应 .....	184
8.4 光电化学电池 .....	185
8.4.1 再生光电化学电池 .....	186
8.4.2 光电解电池 .....	189
8.4.3 转化效率 .....	192
参考文献 .....	193
<b>第九章 电化学生成反应</b> .....	195
9.1 引言 .....	195
9.2 嵌入反应热力学 .....	196
9.2.1 反应自由能 .....	196
9.2.2 平衡电极电位的热力学公式 .....	198
9.3 电化学生成反应动力学 .....	202
9.3.1 界面电荷迁移动力学公式 .....	202
9.4 离子在电极内的扩散 .....	205
9.4.1 平板电极内一维扩散 .....	206
9.4.2 圆柱形电极内扩散 .....	212
9.4.3 球形电极内扩散 .....	214

9.5 嵌入电极反应的交流阻抗 .....	217
9.5.1 扩散方程的求解 .....	218
9.5.2 扩散阻抗 .....	222
参考文献 .....	225
符号表 .....	227
索 引 .....	231

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

# 第一章 电极-电解质溶液界面上的双电层

各种电化学反应,不论发生在工业电解池或化学电源中,都有一个共同之处,它们都是在电极和溶液之间很薄的界面层内进行的。因此,如果要讨论这些反应,必须先研究这一界面层的结构和性质。

当金属和电解质溶液接触时,视溶液中离子浓度不同,可产生两种不同现象:或者溶液中金属离子转移到金属电极上去,使它带正电荷;或者相反,金属电极把离子送入溶液,它本身带负电荷。电极表面的电荷从溶液中吸引异号离子,而排斥同号离子,因此,在金属表面和靠近金属表面的薄层溶液中,各带符号相反、数量相同的过剩电荷,这就形成了双电层。

为了下面讨论的需要,这里提出理想极化电极的概念。什么是理想极化电极?举例来说,金属汞处在无溶解氧或其他氧化剂的 KCl 溶液中,在一定电位区间,没有带电粒子从这相(电解液)转移到那相(电极)进行放电,电极电位的改变正好等于外加电位的变化。具有这种性质的电极称为理想极化电极。如果电极电位超出一定的界限,理想极化的行为就消失了。在足够正的电位,汞离子从金属汞转移到溶液中成  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ;在足够负的电位,溶液中的钾离子(或氢离子)到电极上放电成为钾汞齐(或氢原子)。因此,应该注意,理想极化电极只有在特定的电位区间(+0.25V ~ -2.1V)才能实现。

在本章下面的讨论中,假定电极体系为理想极化电极。

## 1.1 双电层结构的理论模型

### 1.1.1 平行板电容器模型

关于金属-溶液界面双电层结构的第一个模型是 Helmholtz (1853) 提出的<sup>[1]</sup>, 他把双电层看成是与平行板电容器类似, 其一个板与金属上通过表面电荷的平面重合, 另一个板则与联结那些存在于溶液中被静电吸引到金属表面的离子中心的平面重合(图 1.1)。

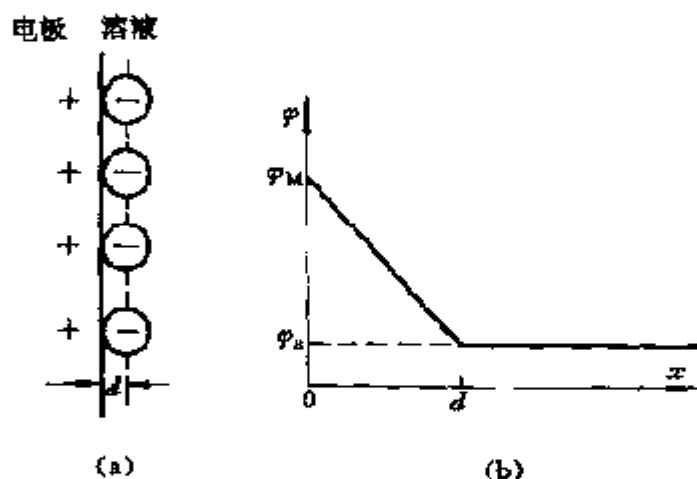


图 1.1 双电层的平行板电容器模型(a)电荷分布;(b)电位分布

双电层的厚度  $d$  (即平板电容器的面间距) 被认为是离子半径  $r$ 。由于整个相与相的界面区域为电中性, 故金属相的过剩电荷密度  $q_M$  应等于溶液相的过剩电荷密度  $q_s$ 。

$$q_M = -q_s \quad (1.1.1)$$

电荷密度是与双电层所产生的界面电位差  $V$  成正比, 即

$$q = C_d V \quad (1.1.2)$$

式中比例常数  $C_d$  为双电层电容。从实验知道,双电层电容  $C_d$  随电位而变,亦随电解质浓度而变,它不是常数。平板电容器模型不能解释这些实验事实。但在浓电解质溶液中,特别是在电位差较大的情况下,按照这一模型计算的电容值能较好的符合实验值,因此平板电容器模型在一定条件下反映了双电层的真实结构。

### 1.1.2 Gouy - Chapman 模型

Helmholtz 提出的模型只考虑静电引力,忽略了离子的热运动,不能解释双电层电容值与电极电位和电解质浓度之间的依赖关系。

20 世纪初,Gouy(1910)<sup>[2,3]</sup>和 Chapman(1913)<sup>[4]</sup>提出了分散双电层理论。他们注意到在平行板电容器模型中所假设的离子固定排列,实际上是不可能的。因为除了电极和离子之间存在静电引力(或排斥力)以外,离子还受到分子热运动力的作用,使部分离子零散地分布在近旁溶液中。他们认为电极附近溶液中离子浓度的分布符合 Boltzman 方程:

$$c_i^x = c_i^b \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_s)}{RT}\right] \quad (1.1.3)$$

式中  $z_i$  为离子价,阴离子取负,阳离子取正; $c_i^x$  为双电层中距离电极  $x$  处的离子浓度; $c_i^b$  为溶液本体中的离子浓度; $\varphi_x$  为双电层内  $x$  处的电位; $\varphi_s$  为远离电极的溶液本体中的电位(一般作为零); $F$  和  $R$  各为法拉第常数及理想气体常数; $T$  为绝对温度。离电极距

离电极距  $x$  处的电荷密度为

$$q_x = \sum_i z_i F c_i^x = \sum_i z_i F c_i^b \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_s)}{RT}\right] \quad (1.1.4)$$

这里假定,通过  $x$  点而平行于电极的平面的电荷密度是均匀的。应用 Poisson 方程表明电位梯度  $\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}$  对  $x$  的微商与电荷密度的

超星阅读器  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!



关系为

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[ \epsilon_x \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right] = 4\pi q_x \quad (1.1.5)$$

式中  $\epsilon_x$  为在  $x$  处的介电常数。把(1.1.4)式的  $q_x$  代入上式,得

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \epsilon_x \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right] &= -4\pi F \sum_i z_i c_i^b \\ &= -4\pi F \sum_i z_i c_i^b \exp \left[ -\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_s)}{RT} \right] \end{aligned} \quad (1.1.6)$$

利用关系式

$$\frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varphi_x} \left( \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right)^2$$

则有

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_x} \left( \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right)^2 = -\frac{8\pi F}{\epsilon_s} \sum_i z_i c_i^b \exp \left[ -\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_s)}{RT} \right] \quad (1.1.7)$$

式中  $\epsilon_s$  为溶液区域内的介电常数平均值。上式积分,从  $x$  积到  $x = \infty$ ,因

$$\left( \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right)_{x \rightarrow \infty} = 0; \quad (\varphi_x - \varphi_s)_{x \rightarrow \infty} = 0$$

则

$$\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} = \pm \left\{ \frac{8\pi RT}{\epsilon_s} \sum_i c_i^b \left\{ \exp \left[ -\frac{z_i F(\varphi_x - \varphi_s)}{RT} \right] - 1 \right\} \right\}^{1/2} \quad (1.1.8)$$

超星阅读器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重知识产权！

设离子与电极之间的最近距离为  $x_2$  (等于离子半径  $r$ ), 根据 Gauss 理论, 由于电极表面电荷密度  $q_M$  (单位面积的电荷) 的存在, 在距离  $x_2$  产生的静电感应为

$$-\epsilon_{x_2} \left( \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \right)_{x=x_2} = 4\pi q_M \quad (1.1.9)$$

当  $x = x_2, \varphi_x = \varphi_2$  时, (1.1.8) 式可写成

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right)_{x=x_2} = \pm \left\{ \frac{8\pi RT}{\epsilon_s} \sum_i c_i^b \left\{ \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2 - \varphi_s)}{RT}\right] - 1 \right\} \right\}^{1/2} \quad (1.1.10)$$

从(1.1.9)及(1.1.10)两式,解得电极表面电荷密度

$$q_M = \pm \left\{ \frac{RT \epsilon_s}{2\pi} \sum_i c_i^b \left\{ \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2 - \varphi_s)}{RT}\right] - 1 \right\} \right\}^{1/2} \quad (1.1.11)$$

如果知道电位差 $(\varphi_2 - \varphi_s)$ (实际上取 $\varphi_s = 0$ ,因而只要知道 $\varphi_2$ ),从上式可以计算电极表面电荷密度。

要是电解质溶液只有一种离子价相等的电解质,即 $z_+ = z_- = z$ (例如 $\text{MgSO}_4$ ,  $z_+ = 2, z_- = -2$ ),  $c_+^b = c_-^b = c^b$ ,那么

$$\begin{aligned} & \left\{ \sum_i c_i^b \left\{ \exp\left[-\frac{z_i F(\varphi_2 - \varphi_s)}{RT}\right] - 1 \right\} \right\}^{1/2} \\ &= \sqrt{c^b} \left\{ \exp\left[\frac{z F(\varphi_2 - \varphi_s)}{RT}\right] - 1 + \exp\left[-\frac{z F(\varphi_2 - \varphi_s)}{RT}\right] - 1 \right\}^{1/2} \\ &= \sqrt{c^b} \left\{ \left\{ \exp\left[\frac{z F(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT}\right] - \exp\left[-\frac{z F(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT}\right] \right\}^2 \right\}^{1/2} \\ &= 2 \sqrt{c^b} \left| \sinh\left[\frac{z F(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT}\right] \right| \end{aligned} \quad (1.1.12)$$

因此(1.1.11)式可写成

$$q_M = \sqrt{\frac{2RT \epsilon_s c^b}{\pi}} \sinh\left[\frac{z F(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT}\right] \quad (1.1.13)$$

上式右端取正号,是因为当 $\varphi_2 - \varphi_s > 0$ 时,应有 $q_M > 0$ 。再将(1.1.12)式代入(1.1.8)式可以导出在双电层中电位 $\varphi_x$ 与距离 $x$ 的依赖关系为

$$\left(\frac{\partial \varphi_x}{\partial x}\right) = -4 \sqrt{\frac{2\pi RT c^b}{\epsilon_s}} \sinh\left[\frac{z F(\varphi_x - \varphi_s)}{2RT}\right] \quad (1.1.14)$$

此式右端取负号是因为当  $\varphi_x - \varphi_s > 0$  时, 应有  $\frac{\partial \varphi_x}{\partial x} < 0$ 。

令  $k = 2zF \sqrt{\frac{2\pi c^b}{\epsilon_s RT}}$ , (1.1.14) 式可写成

$$-\frac{zF}{2RT} \left\{ \sinh \left[ \frac{zF(\varphi_x - \varphi_s)}{2RT} \right] \right\}^{-1} d\varphi_x = k dx \quad (1.1.15)$$

对(1.1.15)式积分, 得

$$-\ln \tanh \left[ \frac{zF(\varphi_x - \varphi_s)}{4RT} \right] = kx + (-a) \quad (1.1.16)$$

式中  $-a$  为积分常数, 根据  $x = x_1$  时,  $\varphi_x = \varphi_2$ , 可求得积分常数

$$a = kx_2 + \ln \tanh \left[ \frac{zF(\varphi_2 - \varphi_s)}{4RT} \right]$$

从(1.1.16)式, 可以有

$$\varphi_x - \varphi_s = \frac{4RT}{zF} \tanh^{-1} [\exp(a - kx)] \quad (1.1.17)$$

此式表明, 当溶液中的电位  $\varphi_s$  取为零时, 双电层中各点的电位值随离开电极的距离  $x$  而变。当  $x$  较大时,  $\exp(a - kx)$  值很小,  $\tanh^{-1} \exp(a - kx) \rightarrow \exp(a - kx)$ , 因此,  $\varphi_x$  与  $x$  之间成为指数关系。

依照上述的 Gouy 和 Chapman 理论, 电位分布图如图 1.2 所示。

后面将要讲到, Lippmann 方程指出, 电极的表面电荷密度  $q_M$  与界面张力对电极电位的微商有下列关系

$$-q_M = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{T, p, c_i} \quad (1.1.18)$$

式中  $\varphi$  为相对于某参比电极的电极电位。将(1.1.13)式的  $q_M$  代入 Lippmann 方程, 则有

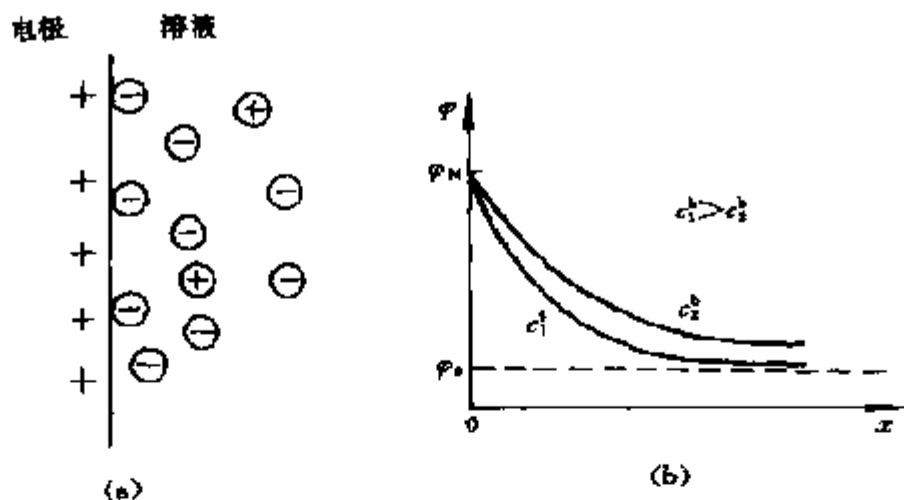


图 1.2 Gouy - Chapman 理论的双电层电位分布图像

(a) 电荷分布; (b) 电位分布

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{T, P, c_i} = - \sqrt{\frac{2RT\epsilon_{x_2} c^b}{\pi}} \sinh \left[ \frac{zF(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT} \right] \quad (1.1.19)$$

积分, 得界面张力  $\gamma$  与电极电位的关系

$$\gamma = \text{常数} - \frac{4RT}{zF} \sqrt{\frac{RT\epsilon_{x_2} c^b}{2\pi}} \cosh \left[ \frac{zF(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT} \right] \quad (1.1.20)$$

将(1.1.13)式对  $\varphi_2 - \varphi_s$  微分, 则得分散层电容  $C_D$

$$C_D = \frac{\partial q_M}{\partial(\varphi_2 - \varphi_s)} = \frac{zF}{RT} \sqrt{\frac{RT\epsilon_{x_2} c^b}{2\pi}} \cosh \left[ \frac{zF(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT} \right] \quad (1.1.21)$$

依照 Gouy - Chapman 理论, 把电位  $\varphi_2$  不正确的同金属的电位  $\varphi_M$  等同起来, 这意味着离子是点电荷, 没有体积, 它可以无限止地靠近电极 (即紧密层不存在)。如果这个观点正确, 那么从(1.1.21)式计算的电容值应该与实验测定的微分电容值相符合。但事实并非如此。这说明 Gouy - Chapman 模型不尽满意。

### 1.1.3 Stern 模型

在实验证明 Helmholtz 模型不适用的地方, Gouy - Chapman 模

型得到了证明;相反,在分散电容模型出现错误结论的地方,平板电容器模型却与实验事实比较符合。具体地说,当电解质溶液比较浓,电极电位比较高的时候,平板电容器模型与实验数据能较好地符合。相反,在溶液比较稀,电极电位不是很高的时候,分散电荷模型能符合实验结果而平板电容器模型则有显著的偏离。因此,双电层结构应该用 Helmholtz 和 Gouy - Chapman 提出的模型的某种结合来描述。

1924 年 Stern 在其双电层的吸附理论中进行了这种结合<sup>[5]</sup>。根据 Stern 的结构图像,溶液中的一部分离子紧贴在电极上,形成厚度相当于电解质离子平均半径的双电层的 Helmholtz 薄层。双电层中的其余离子以逐渐减少的电荷密度分散地分布在电极附近。和 Gouy 一样, Stern 在双电层的分散部分忽略了离子的大小。按此,双电层由紧密层和分散层两部分组成,总的电位降等于紧密层的电位降和分散层的电位降之和(图 1.3),即

$$\varphi_M - \varphi_s = (\varphi_M - \varphi_1) + (\varphi_2 - \varphi_s) \quad (1.1.22)$$

对电荷密度微分:

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_s)}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_1)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_2 - \varphi_s)}{\partial q_M} \quad (1.1.23)$$

亦即

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D}$$

式中  $C_d$  为双电层电容,亦即交流电桥法测得的微分电容  $C_d$ ;  $C_H$  为紧密层电容;  $C_D$  为分散层电容。  $C_d$  等于两个串联电容 ( $C_H$  和  $C_D$ ) 的总电容

$$C_d = \frac{C_H C_D}{C_H + C_D} \quad (1.1.24)$$

当  $C_H \gg C_D$  时,则有

$$C_d \approx C_D = \frac{zF}{RT} \sqrt{\frac{RT\epsilon_{x_2} c^b}{2\pi}} \cosh\left[\frac{zF(\varphi_2 - \varphi_s)}{2RT}\right] \quad (1.1.25)$$

这里引用了分散层电容公式(1.1.21)式。

当  $C_D \gg C_H$  时, 则有  $C_d \approx C_H$

所以, 按照 Gouy - Chapman 模型算出的电容是分散层的电容值, 并非双电层的电容。只有当此电容大大小于紧密层电容时, 它才能代表双电层电容。这就是前面所指出的计算值与实验值不符合的主要原因。

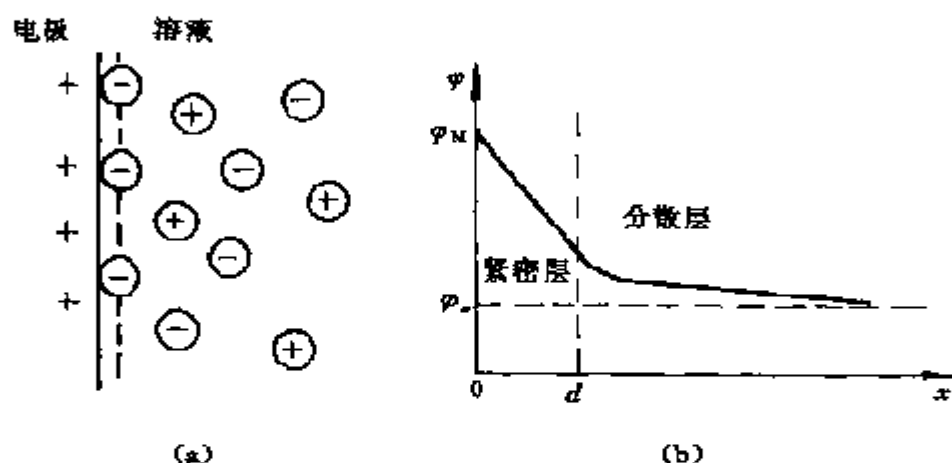


图 1.3 Stern 模型的双电层电位分布图

(a) 电荷分布; (b) 电位分布

为了验证 Stern 的观点, 必须知道紧密层的电容值  $C_H$ , 但它无法直接测量。Stern 的假设于 1940 年为苏联学者 Frumkin 所证实<sup>[6]</sup>。但严格的证明, 应该说是 Grahame 于 1947 年进行的<sup>[7]</sup>。他假定紧密层电容主要依赖于电极的表面电荷密度( $q_M$ )而与电解质浓度无关。他从实测的  $C_d$  值和按(1.1.21)式计算的  $C_D$  值推算了紧密层电容  $C_H$ , 验证了他的假定。

实验表明, 分散层电容一般较小, 特别是在远离零电荷电位(关于零电荷电位的概念, 后面 1.2.3 节将要讨论)的那些电位区。

而紧密层电容大大地依赖于电极的表面电荷密度。图 1.4 中  $a$  曲线为汞电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$  溶液中的微分电容(即总的双电层电容  $C_d$ )与电极电位的依赖关系,其中实线为实验值,虚线为理论值。可以看出,二者符合较好,只是在正电极电位区稍有偏离。

在稀溶液中,微分电容曲线出现一个最低点,在浓溶液中没有最低点。最低点处的电位是“零电荷电位”。图 1.4 中  $b$  曲线是汞电极在  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$  溶液中的微分电容与电极电容依赖关系的曲线,图中电极电位在  $0\text{V}$  的地方,电容出现最低值,这最低电容值主要决定于分散电容。为什么此时电容最小呢?这是因为这里是零电荷电位区,零电荷电位用  $\varphi_{\text{ZPC}}$  表示,在零电荷电位附近双电层有着最分散的结构。

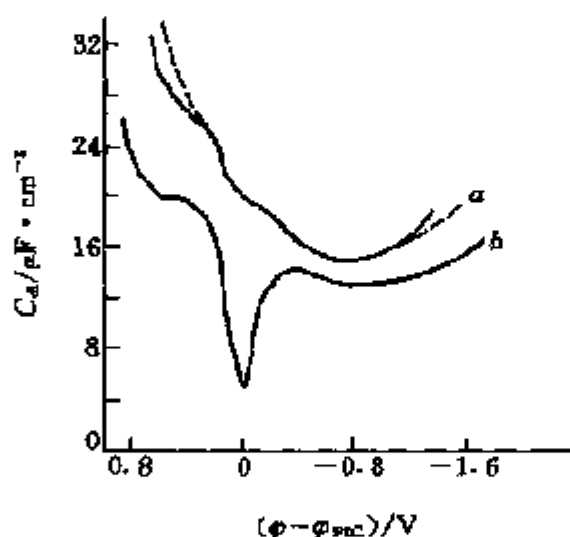


图 1.4 汞电极在 NaF 溶液中的微分电容曲线溶液浓度:

$a = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $b = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

从图 1.4 还可以看出,当电极表面带正电荷时(电容最低点的左方),双电层电容比带负电荷(电容最低点的右方)的大得多。当表面有着很高的正电荷时,电容值强烈增长(图 1.4 中  $b$  曲线的左端),这是由于阴离子的变形。

为了验证双电层的理论,按照双电层的理论方程式((1.1.24)

式和(1.1.21)式)所计算出的微分电容对电位曲线。在计算时,对于正充电的表面,紧密层的电容取为  $36 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,对于负充电表面,它取为  $18 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。计算结果与实验值的对比见图 1.5 所示。图中实线为计算值,虚线为实验值,可以看出,理论和实验之间的符合性可以令人满意。因而可以说,以上所描述的双电层理论是符合客观实际的。

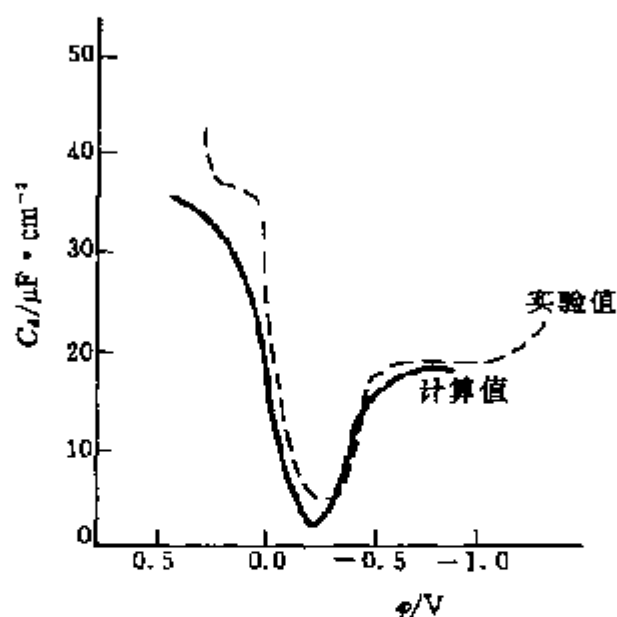


图 1.5 在  $0.0001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 溶液中,按 Stern 模型计算的双电层电容与实验值的比较

#### 1.1.4 Grahame 模型

在 1947 年, Grahame 提出了离子特性吸附的问题。他指出,在 Helmholtz 层中,某些离子不仅受静电力的作用,而且还受一种特性吸附力的作用,这种力并非库仑引力。图 1.6 为 Grahame 双电层模型的离子分布和电位分布图。图 1.6(b) 中靠近电极的第一层是特性吸附离子,穿过它们中心而又平行于电极的平面称为“内 Helmholtz 面”(IHP),这层特性吸附离子通过静电引力吸引了一层异号的离子(水合离子),通过这一层水合离子的平面叫做“外



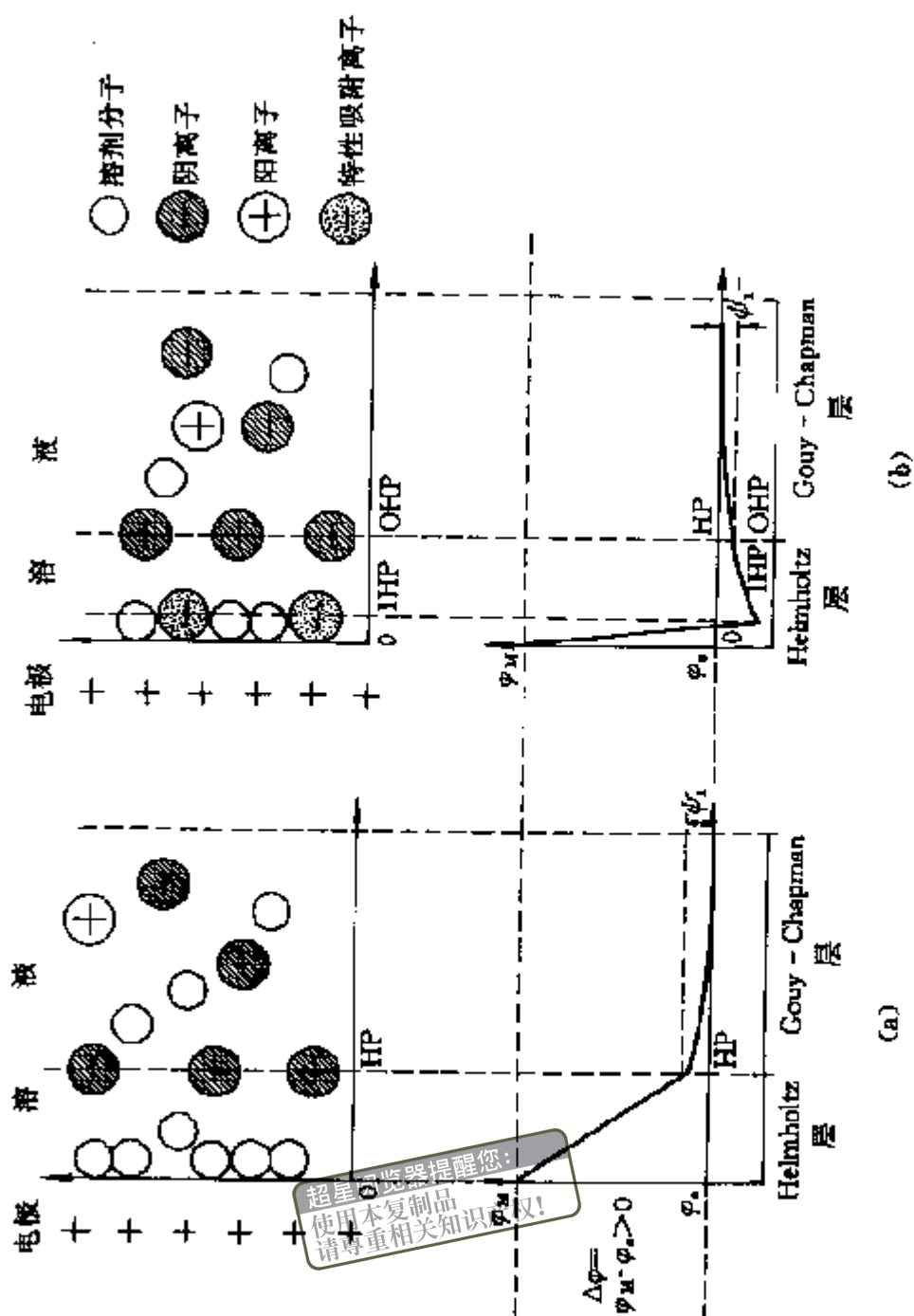


图 1.6 Grahame 双电层模型

(a) 无特性吸附时  $\phi_s$  为正值示意图 (b) 有特性吸附时  $\phi_s$  为负值的示意图

Helmholtz 面”(OHP)。在这种情况下,实际上可以说形成了“三电层”。图 1.7 是一组汞电极在  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液中双电层内电位分布图。该图的纵坐标为电极电位,横坐标为离开电极向溶液方向的距离。当电极电位为正时该图反映了氯负离子特性吸附的影响。从图 1.7 还可以得到一个具体的概念:双电层中的紧密层大约有  $3 \text{ \AA}$  厚,分散层约  $8 \text{ \AA}$ ,整个双电层约  $11 \text{ \AA}$  或稍大于  $11 \text{ \AA}$ 。这虽是汞/溶液界面情况,其他电极的双电层尺寸也大致如此。

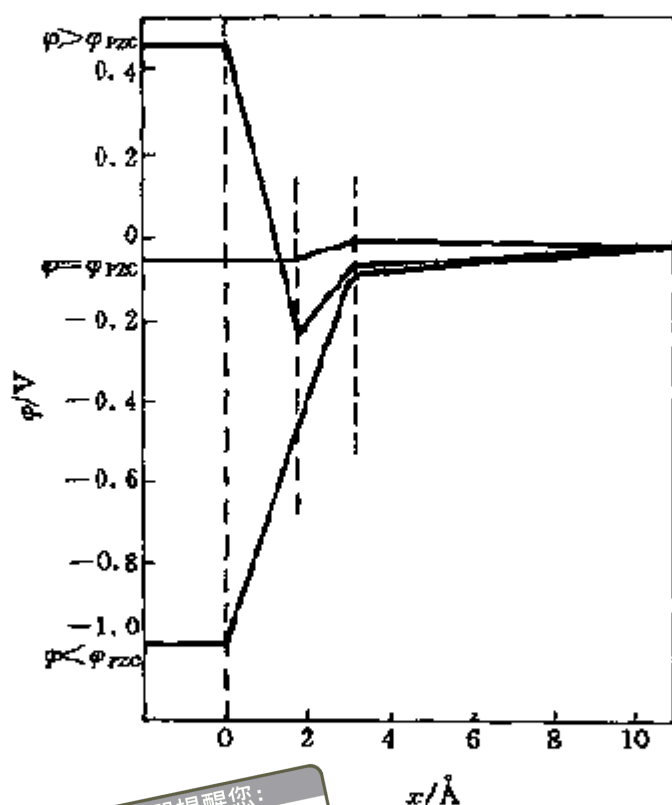


图 1.7 汞/ $\text{NaCl}(0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 界面双电层电位分布图

Anson<sup>[8]</sup>后来对特性吸附进行了更深入的研究。 $\text{I}^-$ 是特性吸附阴离子,其他如  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  和  $\text{SCN}^-$  具有不同程度的特性吸附性质。 $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  属于非特性吸附离子,特性吸附离子又称为表面活性离子。比较图 1.3 和图 1.6 可以看出,

对于同一电位差  $\varphi_M - \varphi_s$ , 无特性吸附时  $\psi_1$  为正, 有特性吸附时  $\psi_1$  为负。这里的  $\psi_1$  就是前面多次提到的分散层电位降  $\varphi_2 - \varphi_s$ 。当取  $\varphi_s$  为零时,  $\psi_1$  就等于  $\varphi_2$ , 令

$$\varphi_s = \varphi_M - \varphi_{PZC}$$

下面, 我们要找出  $\psi_1$  电位和  $\varphi_s$  的依赖关系。Grahame 的实验结果表明, ①分散层电容在总的双电层电容中所占的分量是比较小的, 特别是在那些远离零电荷电位的电位区间; ②紧密层的电位 ( $\varphi_s - \psi_1$ ) 主要依靠电极电荷  $q_M$ , 因此(1.1.13)式可以写成:

$$q_M = C_d(\varphi_s - \psi_1) = \sqrt{\frac{2RT\epsilon_s c^b}{\pi}} \sinh\left[\frac{zF\psi_1}{2RT}\right] \quad (1.1.26)$$

式中  $C_d$  是按照每  $1 \text{ cm}^2$  计算的电容器电容, 这个电容器是由金属表面和通过与表面相距为  $r$  (离子半径) 处的平面所组成。把

$$\sinh\left[\frac{zF\psi_1}{2RT}\right] = \frac{1}{2} \left[ \exp\left(\frac{zF\psi_1}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\psi_1}{2RT}\right) \right]$$

代入(1.1.26)式, 则

$$\varphi_s = \psi_1 + \frac{1}{C_d} \sqrt{\frac{RT\epsilon_s c^b}{2\pi}} \left[ \exp\left(\frac{zF\psi_1}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{zF\psi_1}{2RT}\right) \right] \quad (1.1.27)$$

若  $|\psi_1| \gg RT/F$  而且为正值, 括号中的第二项比第一项小得多, 可略去不计, 又若  $\varphi_s$  远远大于  $\psi_1$  时, (1.1.27)式可简化为

$$\varphi_s \approx \frac{1}{C_d} \sqrt{\frac{RT\epsilon_s c^b}{2\pi}} \exp\left(\frac{zF\psi_1}{2RT}\right)$$

取对数, 解出  $\psi_1$ , 则

$$\psi_1 = \text{常数} + \frac{2RT}{F} \ln \varphi_s - \frac{RT}{F} \ln c^b \quad (1.1.28a)$$

若  $|\psi_1| \gg RT/F$  而  $\psi_1$  为负值, 则 (1.1.27) 式括号中的第一项可略去, 得

$$\psi_1 = \text{常数} - \frac{2RT}{F} \ln(-\varphi_a) + \frac{RT}{F} \ln c^b \quad (1.1.28b)$$

图 1.8 为汞电极在 NaF 溶液中  $\psi_1$  与  $\varphi_a$  的依赖关系。

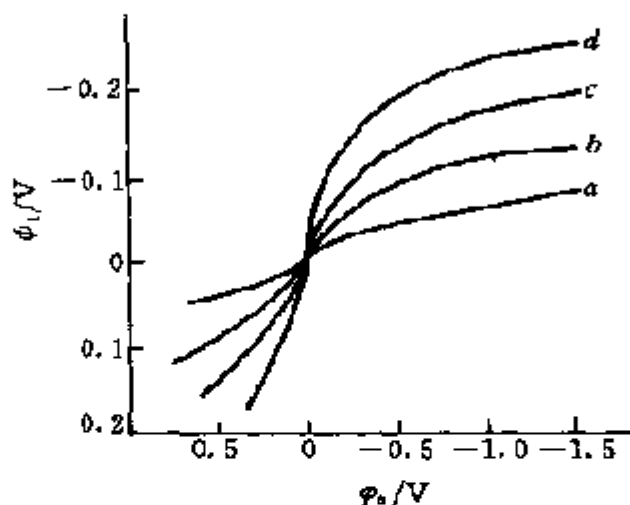


图 1.8 汞电极在 NaF 溶液中  $\psi_1$  与  $\varphi_a$  的依赖关系

NaF 浓度:  $a = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $d = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

顺便指出, 从 (1.1.9) 式可计算紧密层电场强度与电极表面电荷密度  $q_M$  的关系为

$$\left( \frac{\partial \varphi_r}{\partial x} \right)_{x=r_2} = -1.44 \times 10^5 q_M: \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$$

式中  $q_M$  为电极表面的电荷密度, 一般  $q_M = 10 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 因此, 在双电层中电场强度是超过  $10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

### 1.1.5 Bockris 模型

前面的双电层模型没有考虑溶剂的影响, 而对于电化学常用

的极性溶剂(比如水),其偶极子在电极/电解液界面上会随电极电荷的符号和大小发生定向排列,这样就会形成一个电极和偶极之间的界面区。1963年Bockris等<sup>[9]</sup>提出的双电层模型(见图1.9)认识到了这一点。这一模型认为在靠近电极的界面处溶剂分子起决定作用,溶剂偶极子依电极所带电荷情况而定向排列。如果把电极看成是一个巨大的离子,它的第一个溶剂化层就由溶剂分子和特性吸附离子组成,IHP 则通过这些溶剂偶极子和特性吸附离子的中心。它的第二个溶剂化层由吸附到电极上的溶剂化离子组成,OHP 通过这些离子的中心。溶剂化离子层以外形成扩散层。实际上,图1.8的静电位分布图与图1.6(b)定性上相一致。

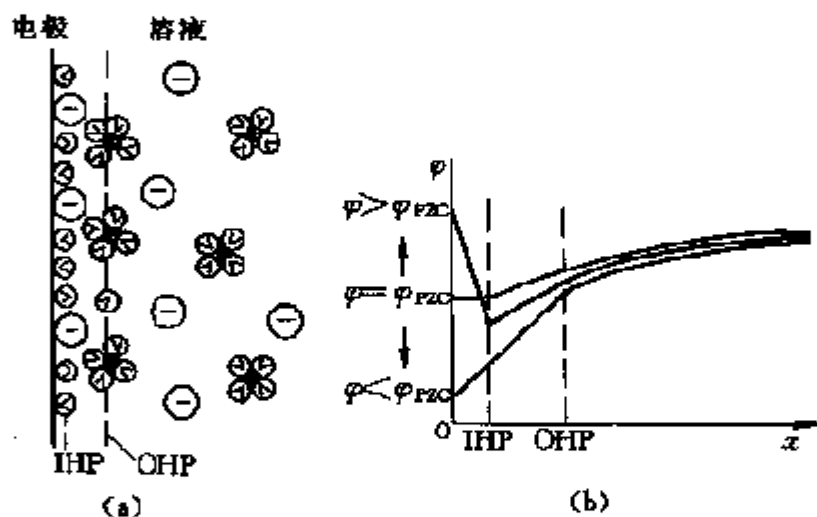


图 1.9 Bockris 双电层模型,

(a) 离子和溶剂分子的排列,  $\ominus$  代表特性吸附阴离子,

$\oplus$  代表溶剂分子,  $\otimes$  代表溶剂化的阳离子; (b) 电位分布

## 1.2 理想极化电极的热力学性质

理想极化电极的热力学性质主要是指电极-溶液界面的界面张力性质、界面吸附性质、双电层电容性质和电极的零电荷电位等。下面首先引入 Lippmann 方程<sup>[10]</sup>, 然后分别叙述这些性质。

### 1.2.1 Lippmann 方程

首先考虑汞在含有  $\text{Hg}$  离子的电解质溶液中的电极体系。根据 Gibbs 吸附等温式

$$d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (1.2.1)$$

对于平面型的界面积,有

$$SdT - Vdp + Ad\gamma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1.2.2)$$

此式称为 Gibbs - Duham 方程。在恒温、恒压条件下,得

$$d\gamma = - \sum_i \frac{n_i}{A} d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.2.3)$$

式中  $\Gamma_i$  为某吸附离子  $i$  的界面浓度,  $\mu_i$  表示溶液中组分  $i$  的化学位,在稀溶液中,

$$\mu_i = \text{常数} + RT \ln c_i$$

如果将汞电极的界面面积扩大单位面积,比如  $1 \text{ cm}^2$ ,为了使此单位面积新界面形成原来的表面电荷密度  $q_M$ ,就得有  $q_M/2F$  摩尔  $\text{Hg}_2^{2+}$  从溶液中转移到金属汞上去,即

$$\Gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = q_M/2F$$

这样,(1.2.3)式可改写为

$$d\gamma = - \frac{q_M}{2F} d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.2.4)$$

式中求和号内不包括  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\mu_{\text{Hg}_2^{2+}}$  和电位  $\varphi$  之间的关系可以从 Nernst 方程

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

和 
$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

求得 
$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{\mu_i - \mu_i^\ominus}{nF} = \varphi^\ominus + \frac{\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} - \mu_{\text{Hg}_2^{2+}}^\ominus}{2F} \quad (1.2.5)$$

微分, 有 
$$d\mu_{\text{Hg}_2^{2+}} = 2F d\varphi \quad (1.2.6)$$

代入(1.2.4)式

$$d\gamma = -q_M d\varphi - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1.2.7)$$

对于稀溶液,

$$d\gamma = -q_M d\varphi - \sum_i \Gamma_i RT d \ln c_i \quad (1.2.8)$$

当浓度一定时, 可得

$$\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\mu_i} = -q_M \quad (1.2.9)$$

此式是 Lippmann 方程。该方程两边对  $\varphi$  微分, 得微分电容

$$C_d = \left( \frac{\partial q_M}{\partial \varphi} \right)_{\mu, T, p} = - \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2} \right)_{\mu, T, p} \quad (1.2.10)$$

将(1.2.10)式积分, 得  $q_M = \int_{\varphi_{\text{PZC}}}^{\varphi} C_d d\varphi$ , 其中  $\varphi_{\text{PZC}}$  为零电荷电位。如果知道了微分电容对电极电位的依赖关系, 可以利用上式计算电极表面电荷。

在恒定的  $\varphi$  值之下, 用实验方法测量  $\gamma$  对  $c_i$  的关系, 可以根据方程式(1.2.8)求出吸附量  $\Gamma_i$ 。下面我们取一种简单的情况来说明这一问题。假定双电层中离子的吸附只由静电引力引起, 并且溶液中只有一种电解质, 其浓度为  $c$ 。按方程式(1.2.8)有

$$d\gamma = -q_M d\varphi - RT(\Gamma_+ + \Gamma_-) d \ln c \quad (1.2.11)$$

式中  $\Gamma_+$  为阳离子的吸附量,  $\Gamma_-$  为阴离子的吸附量。双电层的离

子层的电荷显然等于

$$q_M = -(n_+ \Gamma_+ - n_- \Gamma_-) F \quad (1.2.12)$$

式中  $n_+$ ,  $n_-$  分别为正、负离子价。今设金属表面带有足够大的负电荷, 并且特性吸附不存在, 这时可近似地认为

$$\begin{aligned} q_M &= -n_+ \varphi_+ F \\ d\gamma &= n_+ \varphi_+ F d\varphi - RT \Gamma_+ d \ln c \end{aligned} \quad (1.2.13)$$

当电位恒定时,

$$\Gamma_+ = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_{T, p, \varphi} \quad (1.2.14)$$

如果溶液中含有多种电解质, 某组分的表面过剩量将表示为

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_i} \right)_{T, p, \mu'}$$

式中  $\mu'$  表示除  $i$  组分外其余组分的化学位。

### 1.2.2 电毛细现象

根据上节叙述的 Lippmann 方程, 知道了界面张力和电极电位及溶液浓度的关系, 就可以求出表面电荷、双电层电容和界面吸附量。如何测量界面张力呢? 这就涉及到本节要讨论的电毛细曲线。

图 1.10 是测量电极-溶液界面张力与电极电位关系的毛细管静电计示意图。通过电位差计  $d$  控制毛细管中汞柱的电位值(相对

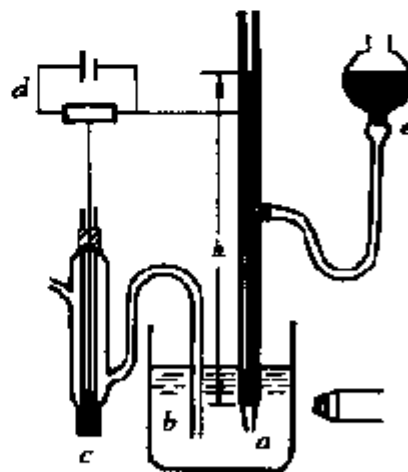


图 1.10 毛细管静电计示意图

$a$ —毛细管,  $b$ —溶液,  
 $c$ —参比电极,  $d$ —电位计,  
 $e$ —汞容器



于参比电极  $c$ ), 汞柱高度由提高或降低汞盛器  $e$  来控制, 不同电位需要不同高度的汞柱来保持汞/溶液交界处弯月面的固定位置。汞柱高度  $h$  是界面张力  $\gamma$  的一种度量, 它们之间的关系可以下式表示:

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 h d g$$

$$\gamma = \frac{1}{2} h r d g$$

式中  $r$  是毛细管半径,  $g$  是重力加速度,  $d$  是汞的密度。

图 1.11 是界面张力对电位变化的一个实验结果, 图中曲线  $a$  为界面张力随电位变化的曲线, 称为电毛细曲线。

当汞的表面带电荷时(正电荷或负电荷), 同性电荷相斥, 使界面张力下降。只有在汞表面不带电荷时, 界面张力最大。图 1.11 中的实验结果正是如此。如曲线  $a$ , 在电位等于  $-0.2 \text{ V}$  处, 曲线出现最高点, 界面张力有最大值( $460 \times 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 此时

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} = 0$$

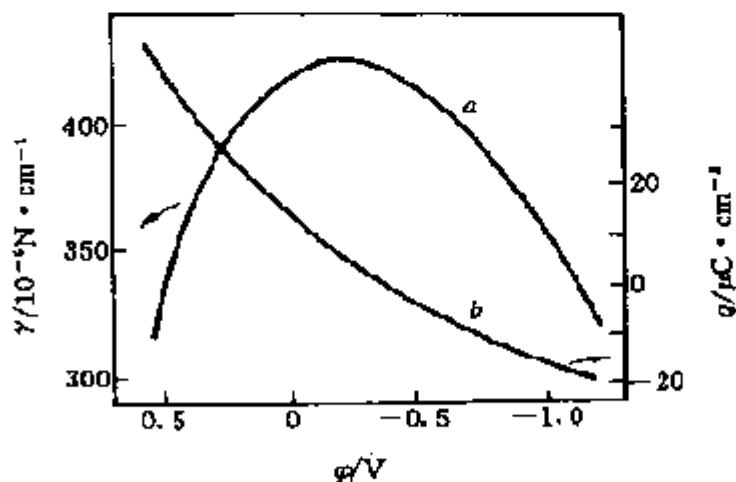


图 1.11 界面张力与电位的关系  
 $a$ —电毛细曲线,  $b$ —界面电荷曲线

根据 Lippmann 方程, 有  $q_M = 0$ , 即表面不带电荷。在曲线最高点的右边,  $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} < 0$ , 表面带负电; 在曲线最高点的左边,  $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} > 0$ , 表面带正电荷。

### 1.2.3 零电荷电位

上节提到, 图 1.11 曲线  $a$  的最高点处表面电荷为零, 在这一点处的电位, 即表面电荷为零时的电极电位, 称为零电荷电位或金属的零点电位, 它是电极的一个重要物理性质。前面已经表明, 零电荷电位用  $\varphi_{PZC}$  表示。例如汞在无特性吸附的电解质溶液  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  中, 电毛细曲线上  $q_M = 0$  的电位为  $-0.19 \text{ V (vs. NHE)}$ , 这就是汞的零电荷电位。

在电化学中, 有时用  $\varphi_a$  来标记电极电位。 $\varphi_a$  是由电极表面电荷密度  $q_M$  来决定的,  $q_M = 0$  时,  $\varphi_a = 0$ 。一般讲的电极电位  $\varphi$  和  $\varphi_a$  有如下的关系

$$\varphi_a = \varphi - \varphi_{PZC}$$

即电极电位减去零电荷电位等于  $\varphi_a$ 。

当电极电位变化通过  $\varphi_{PZC}$  时, 无疑, 表面电荷将改变符号, 原来带正的变为负, 原来带负的变为正。当电极电位处在  $\varphi_{PZC}$  附近, 电极对有机分子具有最大的吸附能力, 并且最不容易为溶液所润湿。

零电荷电位数据具有重要的理论意义和实际意义。表 1.1 给出了一些金属的零电荷电位数据, 以供参考。

表 1.1 一些金属在水溶液中的零电荷电位

金 属	溶 液	$\varphi_{PZC}/\text{V}$	参考文献
Ag	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$	$-0.82$	[13]
Ag	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	$-0.62$	[14]

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

续表

金 属	溶 液	$\varphi_{\text{PZC}}/\text{V}$	参考文献
Ag	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaBr}$	-0.79	[14]
Ag	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$	-0.56	[14]
Al	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	-0.523	[15]
Au	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$	0.15	[14]
Au	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.23	[16]
C	$0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.05	[17]
C	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$	0.25	[18]
Cd	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	-0.91	[19]
Co	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{pH}3$	-0.43	[20]
Cr	$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4, 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$	0.05	[21]
Cu	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.03	[20]
Fe	$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	-0.33	[22]
Ga	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	-0.76	[23]
Hg	电解质稀溶液	$-0.19 \pm 0.0003$	[24]
Ni	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	0.193	[15]
Pb	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	-0.69	[25]
Pt	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.28	[26]
Sb	$0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$	$-0.19 \pm 0.02$	[11]

从表中数据可以看到,零电荷电位因溶液组成而变,特别是在有特性吸附离子或分子存在时,变化更为明显。

测量固体/电解液体系的零电荷电位并非简单的事,因为很难得到电极表面的重现性。

作者<sup>[11]</sup>曾从电极的微分电容-电位曲线测得铈在  $0.01 \text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}\text{HCl}$  中的零电荷电位为  $(-0.19 \pm 0.02) \text{ V}$  (图 1.12)。表面活性物质 2-己醇在铈电极上的吸附, 正如其他有机中性分子在汞电极上的吸附<sup>[25,26]</sup>, 在零电荷电位附近的一定电位范围内吸附在固体电极和溶液的界面上, 使双电层电容强烈下降, 产生电容的最低区域; 在对零电荷电位足够正和足够负的电位, 强表面电场阻止有机中性分子的吸附而产生脱附峰。

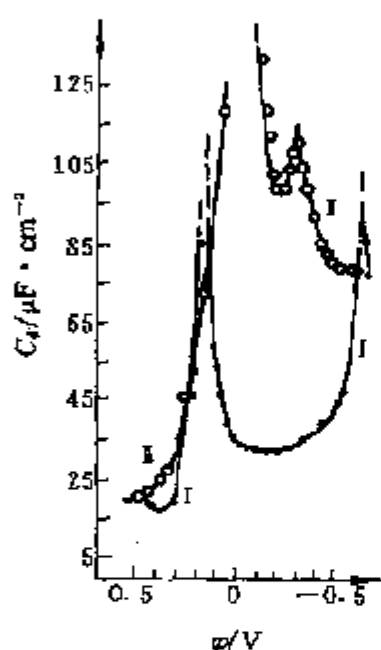


图 1.12 表明活性物质在铈电极上的特性吸附

I— $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl} + \text{CH}_3\text{CHOH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ;  
II— $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , 频率  $5000 \text{ Hz}$

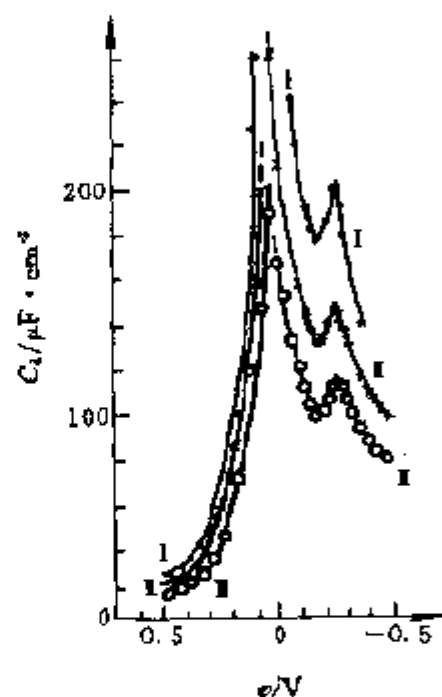


图 1.13 铈电极在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ , 不同交流电频率的电容-电位曲线

I— $1000 \text{ Hz}$ ; II— $3000 \text{ Hz}$ ;  
III— $5000 \text{ Hz}$

由于固体电极的表面重现性差, 在不同频率测量的电容-电位曲线不能重叠 (图 1.13), 即使在同一频率不同次数的重复测量, 其电容-电位曲线也不会重叠, 这和汞电极不同, 在汞电极上, 电容-电位曲线不受频率的影响。用不同频率 ( $1000, 3000, 5000 \text{ Hz}$ ) 对固体铈电极测得的电容-电位曲线表明, 对应于电容最低

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

的电位不依赖于频率,而电容值却随频率增加而降低,这和其他固体电极有类似现象。

## 1.3 特性吸附

### 1.3.1 离子和分子在电极上的吸附

在金属/溶液界面上,除掉那些因静电引力引起的吸附现象外,还有一种即使电场不存在也能发生的吸附,我们把它叫做“特性吸附”。碘离子  $I^-$  对电毛细曲线的影响(图 1.14)说明了这个现象。图 1.14 中的曲线 *a* 与图 1.11 中的电毛细曲线相同,反映了汞在无特性吸附的  $Na_2SO_4$  溶液中的界面张力与电极电位的关系。图 1.14 中的曲线 *b* 为汞在  $KI$  水溶液中的电毛细曲线,此时零电荷电位  $(\varphi_{PZC})_{KI}$  负移到了  $-0.44\text{ V}$ ,这是由于碘离子  $I^-$  在汞电极上特性吸附的缘故。当阴离子在电极上特性吸附时,它将排斥金属电极上的电子,使电极带正电,只有电极电位更负时才能达到表

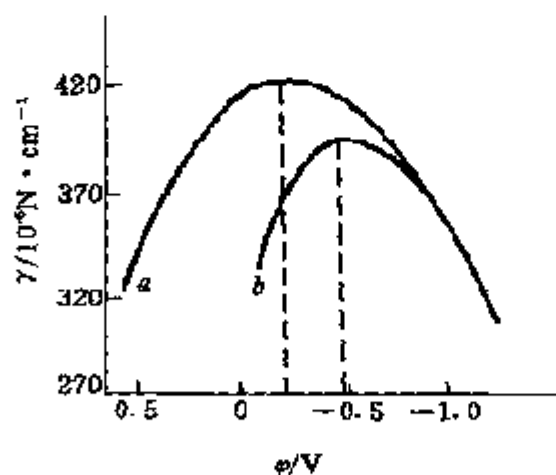


图 1.14 特性吸附对电毛细曲线的影响

*a*—无特性吸附(在  $Na_2SO_4$  溶液中);

*b*— $I^-$  特性吸附(在  $KI$  溶液中)

面电荷为零。在足够负的电位,例如电位在  $-0.75\text{ V}$  到  $-1.0\text{ V}$  之间,静电的斥力超过特性吸附作用,  $\text{I}^-$  的吸附就停止了,于是两条电毛细曲线合二为一。负离子( $\text{I}^-$ )在金属(汞)电极表面的特性吸附,不仅使零电荷电位向负方向移动,而且改变了双电层中电位分布的状况(参看图 1.6(b))。

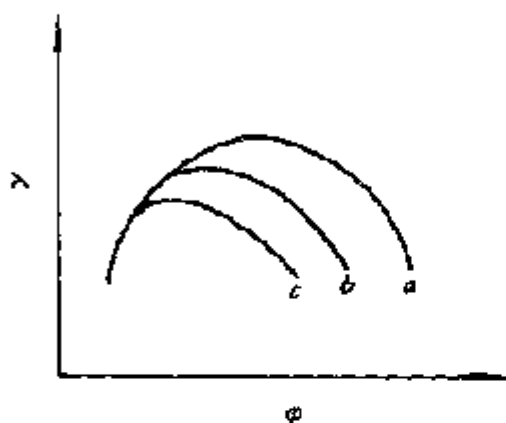


图 1.15 阳离子特性吸附对电毛细曲线的影响  
 $a \rightarrow \text{K}^+$ ;  $b \rightarrow \text{Tl}^+$ ;  $c \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$

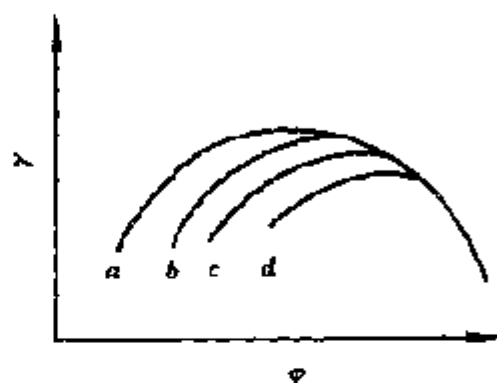
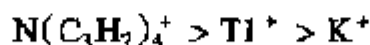


图 1.16 阴离子特性吸附对电毛细曲线的影响  
 $a \rightarrow \text{NO}_3^-$ ;  $b \rightarrow \text{Br}^-$ ;  $c \rightarrow \text{I}^-$ ;  $d \rightarrow \text{S}^{2-}$

与阴离子的吸附相反,无机阳离子的特性吸附使零电荷电位向正方向移动,它们的电毛细曲线如图 1.15 所示。根据零电荷电位向正方向移动的多少,可以确定阳离子特性吸附的活性顺序。根据图 1.15,阳离子的活性顺序是



同样,根据零电荷电位向负方向移动的多少,可以确定阴离子特性吸附的活性顺序。由图 1.16,阴离子的活性顺序是



有机分子在电极上的吸附引起微分电容强烈下降,这一现象出现在零电荷电位附近某一电位区间。例如,汞电极在  $0.5\text{ mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中,当加入  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$  后,微分电容在  $\varphi = 0$  到  $\varphi = -0.8 \text{ V}$  电位区间比未加入前强烈下降(图 1.17)。在这电位区间的两侧,电容急剧上升而复下降,与单纯  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的微分电容曲线重合。这表明,在比  $0 \text{ V}$  高或比  $-0.85 \text{ V}$  低的电位,有机分子从电极表面脱附下来了。为什么微分电容在零电荷电位附近强烈下降呢?这是因为在此电位区间,电极对有机分子具有最大的吸附能力。这时电极表面不容易为溶液所润湿。另外,当电极表面吸附了有机分子后,界面相中原来介电常数很大的水分子被介电常数比它小得多的有机分子所取代,并且这时第一层离子中心与金属表面的距离也增加了,这些都是电容下降的原因。

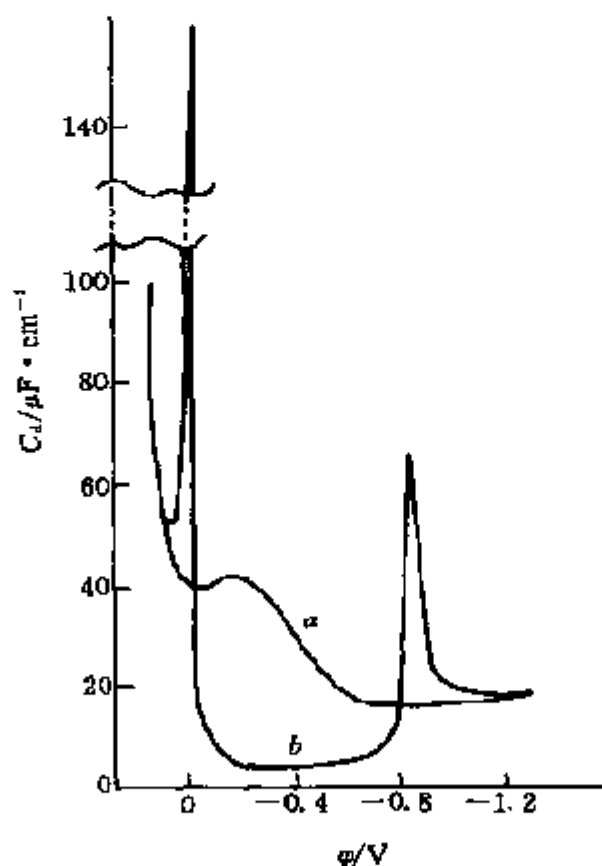


图 1.17 表面活性剂对汞电极微分电容的影响

$a$ — $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液;  $b$ —加入表面活性剂  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$  后

### 1.3.2 吸附等温线

Langmuir 假定:(a)吸附在电极表面的分子彼此没有相互作用;(b)表面吸附是均匀的;(c)在高浓度(指溶液)时,电极表面达到饱和吸附浓度(单分子层),用  $\Gamma_s$  代表。

设溶液中吸附物  $i$  的活度为  $a_i^b$ , 吸附在电极上的量(以单位面积计)为  $\Gamma_i$ , 再令吸附在电极上的物质  $i$  的电化学位为  $\bar{\mu}_i^A$ , 它在溶液中的电化学位为  $\bar{\mu}_i^b$  (上标 A 指吸附态, b 指溶液本体)。当吸附达到平衡时

$$\bar{\mu}_i^A = \bar{\mu}_i^b \quad (1.3.1)$$

即

$$\bar{\mu}_i^{\ominus, A} + RT \ln a_i^A = \bar{\mu}_i^{\ominus, b} + RT \ln a_i^b \quad (1.3.2)$$

式中  $\bar{\mu}_i^{\ominus}$  代表标准电化学位。其标准吸附自由能为

$$\Delta G_i^{\ominus} = \bar{\mu}_i^{\ominus, A} - \bar{\mu}_i^{\ominus, b} \quad (1.3.3)$$

因此

$$a_i^A = a_i^b \exp(-\Delta G_i^{\ominus} / RT) = \beta_i a_i^b \quad (1.3.4)$$

$$\text{式中:} \quad \beta_i = \exp(-\Delta G_i^{\ominus} / RT) \quad (1.3.5)$$

Langmuir 令  $a_i^A = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i}$ , 则吸附等温线为

$$\frac{\Gamma_i}{\Gamma_s - \Gamma_i} = \beta_i a_i^b \quad (1.3.6)$$

若令  $\theta = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_s}$ ,  $\theta$  称为覆盖度, 则上式成为

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \beta_i a_i^b \quad (1.3.7)$$



超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!



从(1.3.6)式解出  $\Gamma_i$ ,

$$\Gamma_i = \frac{\beta_i a_i^b \Gamma_s}{1 + \beta_i a_i^b} \quad (1.3.8)$$

或

$$\theta = \frac{\beta_i a_i^b}{1 + \beta_i a_i^b} \quad (1.3.9)$$

若溶液中有物质  $i$  和物质  $j$  互相竞争吸附,则

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_{i,s} \beta_i c_i}{1 + \beta_i c_i + \beta_j c_j} \quad (1.3.10)$$

$$\Gamma_j = \frac{\Gamma_{j,s} \beta_j c_j}{1 + \beta_i c_i + \beta_j c_j} \quad (1.3.11)$$

式中  $c_i$  和  $c_j$  各为溶液中物质  $i$  和物质  $j$  的浓度,  $\Gamma_{i,s}$  和  $\Gamma_{j,s}$  各为物质  $i$  和  $j$  的饱和吸附浓度。

### 参考文献

- [1] Von Helmholtz H L F. Ann Physik, 1853, 89(2); 211; 1879, 7(3); 337
- [2] Gouy G. J Phys Radium, 1910, 9(4); 457
- [3] Gouy G. Compt Rend, 1910, 149; 654
- [4] Chapman D L. Phil Mag, 1913, 25(6); 475
- [5] Stern O. Z Electrochem, 1924, 30; 508
- [6] Frumkin A N. ЖФХ, 1940, 14; 441
- [7] Grahame D C. Chem Rev, 1947, 41; 441
- [8] Anson F C. Accounts of Chem Rev, 1975, 2; 400
- [9] Bockris J O' M, Devanathan M A, Muller K. Proc Roy Soc, 1963, A247; 55
- [10] Lippmann G. Ann Chim Phys, 1875, 5(5); 494
- [11] 吴治青, 林志成。化学学报, 1963, 29; 95; Bockris J O' M, Conway B E. Modern Aspects of Electrochemistry, vol. V, p. 253, Butterworth and Co. Ltd. [Publishers], London, 1969
- [12] Мельник - Гайзак В. И. ЖФХ, 1952, 26; 560

- [13] Anderson T N, Parkins R S, Eyring H. J Am Chem Soc, 1964, 86, 4496
- [14] Bode Jr D D, Anderson T N, Eyring H. J. Phys Chem, 1967, 71: 792
- [15] Jakuszewski B, Kozłowski Z. Roczniki Chem, 1962, 36, 1873
- [16] Krasikov B S. Zh Prikl Khim 1964, 37: 2420
- [17] Kuchinskii E, Burshtein R, Frumkin A N. Zh Fiz Khim, 1940. 14, 441
- [18] Venstrom E K, Rehinder P A. Dokl Akad Nauk SSSR, 1949, 68, 329
- [19] Hampson N A, Latkin D. J Electrochem Soc, 1967, 114: 933
- [20] Kheifets V L, Krasikov B S. Dokl Akad Nauk SSSR, 1956, 109, 586
- [21] Ukshe E A, Levin A I. Dokl Akad Nauk SSSR, 1955, 105, 119
- [22] Ayazyan E O. Dokl Akad Nauk SSSR, 1955, 100, 473
- [23] Frumkin A N, Pollanovskaya N S, Grigor'ev N B. Dokl Akad Nauk SSSR, 1964, 157: 1455
- [24] 安特罗波夫 L. I 著, 吴仲达, 朱耀斌, 吴万伟译. 理论电化学. 高等教育出版社, 1982, p. 274
- [25] Borisova T, Ershler B, Frumkin A N. Zh Fiz Khim, 1948, 22: 925
- [26] Gorodetskaya A, Kabanov B. Physik Z Sowjetunion, 1934, 5: 418

## 第二章 电化学反应动力学

电化学反应一般地可以用下式来表示



它是发生在电极 - 电解质溶液界面上的异相氧化还原反应, 这种氧化还原反应是通过电极和电解液之间的电荷传递来实现的, 它的反应速率可通过改变电极电位来控制。那么, 电极的电子结构对电化学反应有怎样的影响呢? 电化学反应速率和电极电位有怎样的关系呢? 这就是本章所要讨论的主要内容。

### 2.1 电化学反应的理论

#### 2.1.1 电化学反应的能级表示

电化学反应牵涉到电极和电解液中的氧化剂(Ox)或还原剂(Rd)之间的电子传递, 因此这一反应与电极的能带结构和电解液中氧化剂和还原剂的态密度分布有密切的关系。图 2.1 是电极/电解液界面电子转移的能级 - 能态密度示意图。在能级重叠的地方实行电子交换, 电子从还原剂转移到金属电极的导带(Fermi 能级以上)上, 形成氧化反应, 电子从金属电极的 Fermi 能级转移到氧化剂上, 则形成还原反应。外加于金属电极的电位将改变金属的 Fermi 能级, 即改变电子的能量。阴极极化将使 Fermi 能级( $E_F$ )向上移动(图 2.2(a)), 使电子的能量升高, 有利于还原反应的发生。阳极极化则使  $E_F$  向下移动(图 2.2(b)), 使电子的能量降低, 有利于氧化反应的发生。

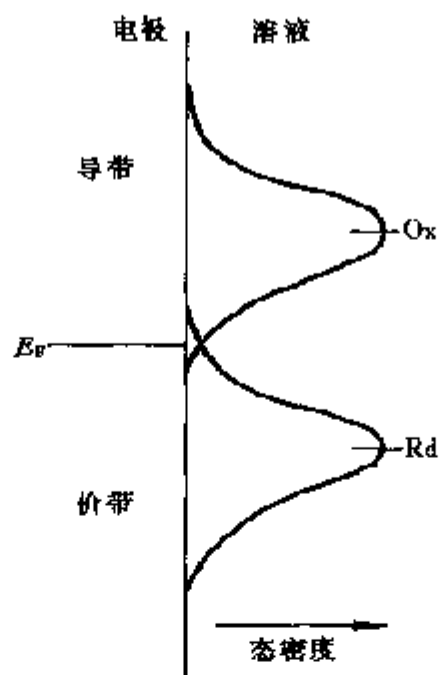


图 2.1 电极/电解质界面电子转移的能量示意图

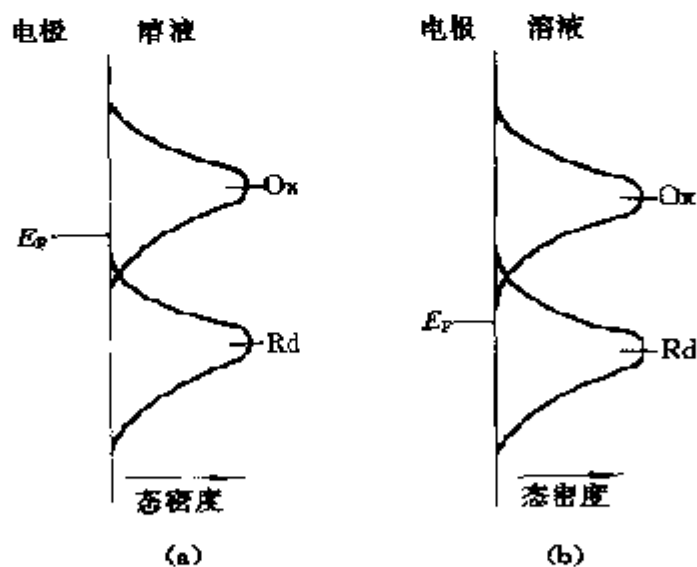


图 2.2 改变电极电位对电子转移的能量的影响  
(a)阴极极化;(b)阳极极化

### 2.1.2 电化学反应的电流 - 电位方程<sup>[1-5]</sup>

考虑电极反应(2.1)式,当反应处于平衡状态时,其电极电位

$\varphi_{eq}$ 与溶液中氧化剂和还原剂的浓度  $c_{Ox}$  和  $c_{Rd}$  之间符合 Nernst 关系:

$$\varphi_{eq} = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}^b}{c_{Rd}^b} \quad (2.1.1)$$

现在转向讨论电化学反应的动力学, 令反应(2.1)式的前向反应(还原反应或称为阴极反应)的速率常数为  $k_f$ , 反应速率和反应电流分别为  $v_f$  和  $i_c$ ; 后向反应(氧化反应或称为阳极反应)的速率常数为  $k_b$ , 反应速率和反应电流分别为  $v_b$  和  $i_a$ , 则有

$$v_f = k_f c_{Ox}(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (2.1.2)$$

$$v_b = k_b c_{Rd}(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (2.1.3)$$

式中  $A$  为电极/溶液界面面积;  $c_{Ox}(0, t)$  和  $c_{Rd}(0, t)$  分别为氧化剂和还原剂在电极表面处的浓度。

总的电化学反应为阴极电流和阳极电流之差, 即

$$i = i_c - i_a = nFA [k_f c_{Ox}(0, t) - k_b c_{Rd}(0, t)] \quad (2.1.4)$$

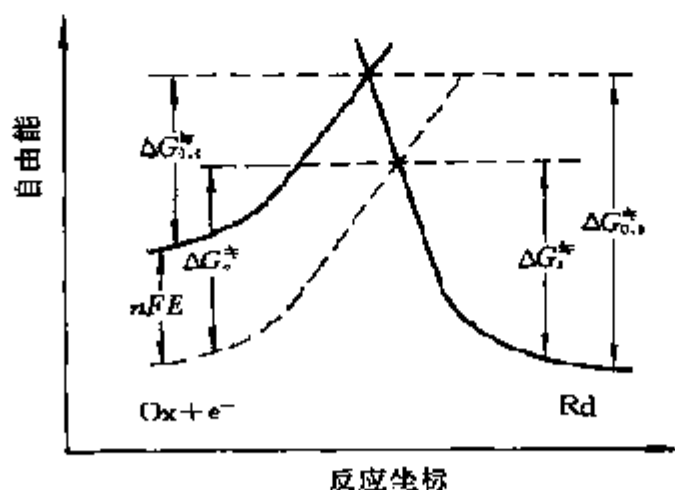


图 2.3 电化学反应活化能随电极电位变化的示意图

下面考虑反应速率常数与电极电位的关系。观察图 2.3, 假定电极电位在 0 V 时的阴极反应活化能和阳极反应活化能各为  $\Delta G_{0,c}^{\ddagger}$  和  $\Delta G_{0,a}^{\ddagger}$ , 若电极电位  $\varphi$  从 0 V 向正方向移动到 +E, 则电极上电子的能量将改变  $-nFE$  (能量下降), 因此,  $(Ox + e^-)$  曲线向下移  $nFE$ , 如图中的虚线。这样, 氧化反应(阳极反应)的活化能  $\Delta G_a^{\ddagger}$  比原来(即  $\varphi = 0$  时)的活化能小一些,  $\Delta G_a^{\ddagger} < \Delta G_{0,a}^{\ddagger}$ , 即小了能量变化的某一分数, 取为  $(1 - \alpha)$ ,  $\alpha$  的值可以从 0 到 1<sup>[6]</sup>, 这样

$$\Delta G_a^{\ddagger} = \Delta G_{0,a}^{\ddagger} - (1 - \alpha)nFE \quad (2.1.5)$$

从图 2.3 中可以看出, 还原反应(阴极反应)的活化能也起了变化, 电极电位等于 E 时的活化能比  $\varphi = 0$  时大,  $\Delta G_c^{\ddagger} > \Delta G_{0,c}^{\ddagger}$ , 即大总能量变化的  $\alpha$  倍, 这样

$$\Delta G_c^{\ddagger} = \Delta G_{0,c}^{\ddagger} + \alpha nFE \quad (2.1.6)$$

假定反应速率常数  $k_f$  和  $k_b$  具有 Arrhenius 形式

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.1.7)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_a^{\ddagger}}{RT}\right) \quad (2.1.8)$$

将(2.1.5)式的  $\Delta G_a^{\ddagger}$  代入(2.1.8)式, (2.1.6)式的  $\Delta G_c^{\ddagger}$  代入(2.1.7)式, 则

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,c}^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right) \quad (2.1.9)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,a}^{\ddagger}}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1 - \alpha)nFE}{RT}\right] \quad (2.1.10)$$

当 E 为 0 时, 有

$$k_f^{\ominus} = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,c}^{\ddagger}}{RT}\right)$$

$$k_b^{\ominus} = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{0,1}^{\star}}{RT}\right)$$

再设  $f = F/RT$ , 并且为了统一符号, 把  $E$  改写成  $\varphi$ , 这样(2.1.9)式和(2.1.10)式可以写成下列形式:

$$k_f = k_f^{\ominus} \exp(-\alpha n f \varphi) \quad (2.1.11)$$

$$k_b = k_b^{\ominus} \exp[(1-\alpha) n f \varphi] \quad (2.1.12)$$

现在进一步考虑一个特殊情况, 即电化学反应处在平衡态并且溶液中  $c_{Ox}^b = c_{Rd}^b$ , 这时有

$$c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}^b, c_{Rd}(0, t) = c_{Rd}^b, v_f = v_b, \text{ 即 } k_f c_{Ox}^b = k_b c_{Rd}^b,$$

因而  $k_f = k_b$ , 又根据 Nernst 方程(2.1.1)式, 当  $c_{Ox}^b = c_{Rd}^b$  时, 有  $\varphi = \varphi^{\ominus'}$ , 再从(2.1.11)式和(2.1.12)式得

$$k_f = k_f^{\ominus} \exp(-\alpha n f \varphi^{\ominus'}) \quad (2.1.13)$$

$$k_b = k_b^{\ominus} \exp[(1-\alpha) n f \varphi^{\ominus'}] \quad (2.1.14)$$

因为此时前向反应和后向反应的速率常数相等, 故我们可以令其为  $k^{\ominus}$ , 即

$$k^{\ominus} = k_f^{\ominus} \exp(-\alpha n f \varphi^{\ominus'}) = k_b^{\ominus} \exp[(1-\alpha) n f \varphi^{\ominus'}] \quad (2.1.15)$$

式中  $k^{\ominus}$  称为标准速率常数, 也就是当电极处在热力学标准电位时的反应速率常数。将上式的  $k^{\ominus}$  代入(2.1.11)式和(2.1.12)式, 得

$$k_f = k^{\ominus} \exp[-\alpha n f (\varphi - \varphi^{\ominus'})] \quad (2.1.16)$$

$$k_b = k^{\ominus} \exp[(1-\alpha) n f (\varphi - \varphi^{\ominus'})] \quad (2.1.17)$$

将上述关系式代入(2.1.4)式得到电流 - 电位方程:

$$i = nFAk^{\ominus} \{ c_{Ox}(0, t) \exp[-\alpha n f (\varphi - \varphi^{\ominus'})] - c_{Rd}(0, t) \exp[(1-\alpha) n f (\varphi - \varphi^{\ominus'})] \} \quad (2.1.18)$$

这是电化学反应的基本方程,非常重要。

上面提到的  $\alpha$  称为电子传递系数,它是电极反应动力学参数之一,它的数值在 0 和 1 之间,与电极电位和活化能有关,即

$$\alpha = 0.5 + \frac{nF(\varphi - \varphi^{\ominus'})}{16\Delta G_0^*} \quad (2.1.19)$$

当活化能较高(电子转移速率较低)、 $\varphi - \varphi^{\ominus'}$  较小时,  $\alpha$  接近 0.5。

### 2.1.3 标准速率常数和交换电流

前一节由(2.1.15)式定义的标准反应速率常数  $k^{\ominus}$ ,是电化学反应的一个重要动力学参数,本节对它作进一步讨论。

根据(2.1.15)式的定义:

$$k^{\ominus} = k_f^{\ominus} \exp(-\alpha n f \varphi^{\ominus'}) \quad (2.1.20)$$

$$k^{\ominus} = k_b^{\ominus} \exp[(1-\alpha) n f \varphi^{\ominus'}] \quad (2.1.21)$$

在(2.1.20)式两边同乘  $(1-\alpha)$  次方, (2.1.21)式两边同乘  $\alpha$  次方,然后等式两端分别相乘,得

$$k^{\ominus} = (k_f^{\ominus})^{(1-\alpha)} (k_b^{\ominus})^{\alpha} \quad (2.1.22)$$

从上式可以看出,如果  $\alpha = 0.5$ , 则  $k^{\ominus} = \sqrt{k_f^{\ominus} k_b^{\ominus}}$ , 即  $k^{\ominus}$  为  $k_f^{\ominus}$  和  $k_b^{\ominus}$  的几何平均值。

$k^{\ominus}$  是电化学反应速率的一个度量,  $k^{\ominus}$  大时就会在较短的时间内达到化学平衡,  $k^{\ominus}$  小时达到平衡的时间就比较长。已测量过的最大的标准速率常数在  $1 \sim 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  数量级,这是在单电子迁移反应中测量到的。比如一些芳香烃还原成阴离子自由基或氧化成阳离子自由基的反应,标准速率常数在此范围内<sup>[7~9]</sup>。一些形成汞齐的电极反应,比如  $\text{Na}^+/\text{Na}(\text{Hg})$ 、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$  和  $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$ , 其速率常数也很大<sup>[10,11]</sup>。但对于一些比较复杂的电极反应,



比如某些在电子传递过程中涉及分子重排的反应,  $k^\ominus$  的数值就比较小, 有的反应  $k^\ominus$  甚至低于  $10^{-9} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  [12]。由此可见, 在电化学研究的对象中, 反应速率的快慢差别是很大的。表 2.1 给出了一些电化学反应体系的标准速率常数值。

表 2.1 一些电化学反应的标准速率常数

电极反应	支持电解质	电极	$k^\ominus / \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Bi}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	$3.0 \times 10^{-4}$
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$	Hg	1.0
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	$3.7 \times 10^{-4}$
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	Hg	$1.0 \times 10^{-5}$
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cs}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	Hg	$2.0 \times 10^{-1}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	$5.3 \times 10^{-3}$
$\text{Hg}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}$	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	$3.5 \times 10^{-1}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$	$2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	Hg	$1.6 \times 10^{-7}$
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	2.0
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl}$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	1.8
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	Hg	$6.0 \times 10^{-3}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$	Hg	$7.0 \times 10^{-2}$
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$	Hg	$1.7 \times 10^{-2}$

除了上面讨论的标准速率常数  $k^\ominus$  外, 人们还经常使用另外一个动力学参数来表示电极反应的快慢, 它就是交换电流, 用  $i_0$  表示。交换电流定义为在电极反应处于平衡状态下(即外电路电流为零时)的阴极电流或阳极电流, 即

$$i_0 = nFAk^\ominus c_{\text{Ox}}^b(0, t) \exp[-an_f(\varphi_{\text{eq}} - \varphi^{\ominus'})] \quad (2.1.23)$$

$$i_0 = nFAk^\ominus c_{\text{Red}}^b(0, t) \exp[(1-a)n_f(\varphi_{\text{eq}} - \varphi^{\ominus'})] \quad (2.1.24)$$

这里应注意,所谓平衡状态不是静止状态,它是一种动态的平衡。平衡状态下阴极反应和阳极反应都还在进行,只不过它们的反应速率相等罢了。

(2.1.23)式两边同乘 $(1-\alpha)$ 次方,(2.1.24)式两边同乘 $\alpha$ 次方,然后等式两端分别相乘,得

$$i_0 = nFAk^\ominus (c_{\text{Ox}}^b)^{(1-\alpha)} (c_{\text{Red}}^b)^\alpha \quad (2.1.25)$$

当  $c_{\text{Ox}}^b = c_{\text{Red}}^b = c$  时,(2.1.25)式简化为

$$i_0 = nFAk^\ominus c \quad (2.1.26)$$

由此可见, $i_0$ 和 $k^\ominus$ 是密切相关的两个动力学参数,它们之间成正比关系,只不过是从反应电流和速率常数两个不同角度来表示电化学反应速度的快慢。与 $k^\ominus$ 相比, $i_0$ 的物理意义更加直观,因而在实际问题的处理中得到更多的应用。

有时还用交换电流密度 $j_0$ 来代替交换电流 $i_0$ ,交换电流密度为单位电极面积流过的交换电流即

$$j_0 = i_0/A \quad (2.1.27)$$

## 2.2 电流-过电位方程

### 2.2.1 电流-过电位方程的一般形式

使用交换电流 $i_0$ 取代标准速率常数 $k^\ominus$ ,来表示电极反应的动力学过程,一个突出的优点就是它把电流和过电位 $\eta$ :

$$\eta = \varphi - \varphi_{\text{eq}} \quad (2.2.1)$$

直接联系起来。将(2.1.18)式两边同时除以 $i_0$ ,得

$$\frac{i}{i_0} = \frac{nFAk^\ominus c_{\text{Ox}}(0,t) \exp[-\alpha n f(\varphi - \varphi^\ominus)]}{i_0}$$

$$\frac{nFAk^{\ominus}c_{\text{Rd}}(0,t)\exp[(1-\alpha)nf(\varphi-\varphi^{\ominus'})]}{i_0} \quad (2.2.2)$$

上式右端第一项中的  $i_0$  用(2.1.23)式代入,右端第二项中的  $i_0$  用(2.1.24)式代入,得

$$\frac{i}{i_0} = \frac{c_{\text{Ox}}(0,t)}{c_{\text{Ox}}^b} \exp[-\alpha nf(\varphi-\varphi_{\text{eq}})] - \frac{c_{\text{Rd}}(0,t)}{c_{\text{Rd}}^b} \exp[(1-\alpha)nf(\varphi-\varphi_{\text{eq}})] \quad (2.2.3)$$

即

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_{\text{Ox}}(0,t)}{c_{\text{Ox}}^b} \exp(-\alpha nf\eta) - \frac{c_{\text{Rd}}(0,t)}{c_{\text{Rd}}^b} \exp[(1-\alpha)nf\eta] \right\} \quad (2.2.4)$$

这就是电流-过电位方程。应该注意,上式右端括号中的第一项代表阴极电流成分,第二项为阳极电流成分,并且一直假定阴极电流为正。

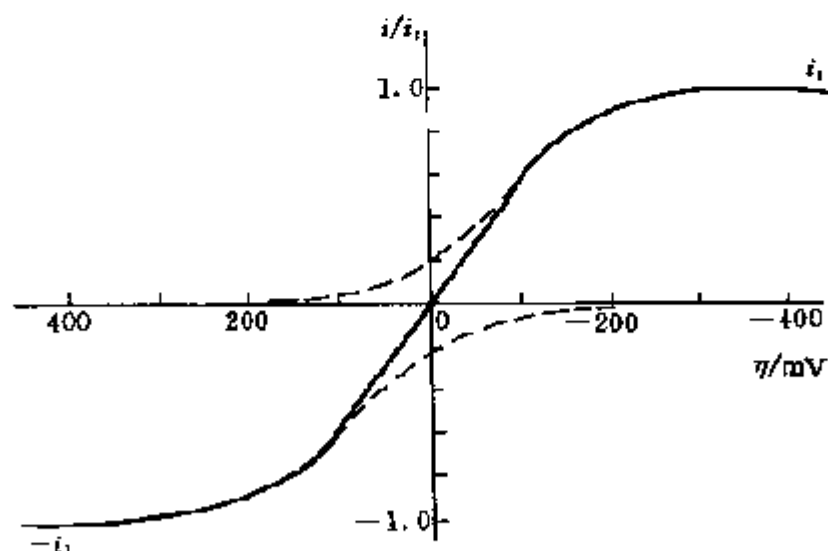


图 2.4 电流-过电位曲线

图 2.4 给出了一条有代表性的  $i - \eta$  曲线。实线为实际的总电流,是阴极电流  $i_c$  和阳极电流  $i_a$  的代数和,  $i_c$  和  $i_a$  分别由虚线表示。在高度阴极极化区,阳极电流可略去不计,这时阴极电流基本代表了总电流,实线和虚线重合在一起。同样,在高度阳极极化区,阴极电流可略去不计,总电流等于阳极电流。另外,无论是阴极极化还是阳极极化,当过电位很高时,电流都趋于一个饱和值,这时电流为溶液中质传递过程所限制,出现极限电流。此极限电流用  $i_l$  表示。

### 2.2.2 Butler - Volmer 方程

如果在电化学反应过程中对溶液进行充分搅拌,或者是电极反应电流很小,离子扩散过程比电极/溶液界面的电荷迁移过程快得多,使得电解质在电极表面的浓度与溶液本体中的浓度基本相等,即

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b, c_{\text{Red}}(0, t) = c_{\text{Red}}^b$$

这样,电流 - 过电位方程(2.2.4)式可简化为

$$i = i_0 \{ \exp(-\alpha n f \eta) - \exp[(1 - \alpha) n f \eta] \} \quad (2.2.5)$$

上式称为 Butler - Volmer 方程。当电流  $i$  小于阴极或阳极极限电流中较小者的大约 10% 时(极限电流的概念将在后面 2.3.2 节介绍),它是电流 - 过电位方程(2.2.4)式的一个较好的近似。

图 2.5 为按(2.2.5)式计算的不同交换电流密度下的  $j - \eta$  理论曲线,在所有这些理论曲线中均取  $n = 1, \alpha = 0.5$ 。在这种情况下,因为不包括质传递的效应,所以全部过电位反映的是电极反应的活化能。此时的过电位可以称为电荷传递活化过电位,它与电极反应的动力学参数交换电流密度密切相关,对于同一个净电流,交换电流越小,活化过电位越大。如果交换电流很大,像图 2.5 中的  $a$  那样,活化过电位就很小。对于这一类电极反应,如果发生

了极化,则主要应考虑溶液中浓差过电位的作用。

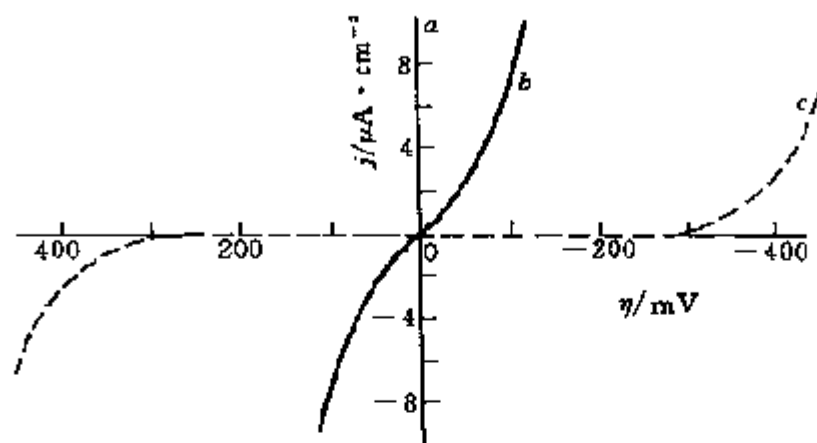


图 2.5 交换电流密度对  $j-\eta$  曲线的影响

$$a-j_0 = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$b-j_0 = 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$c-j_0 = 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

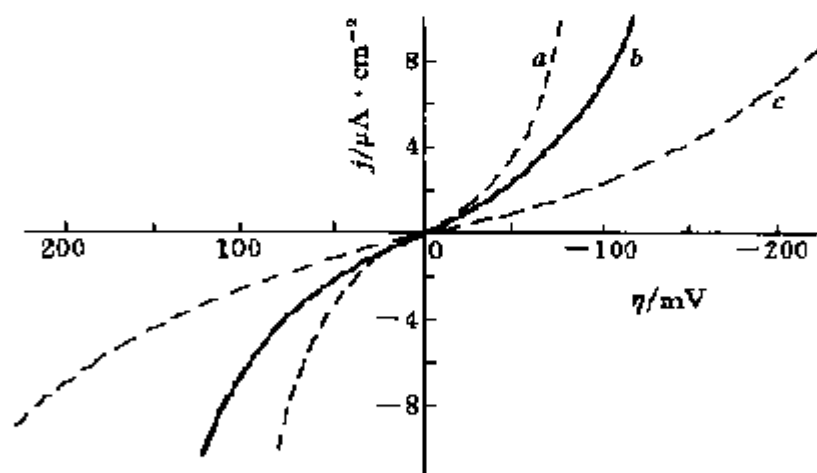


图 2.6 传递系数对  $j-\eta$  曲线的影响

$$a-\alpha = 0.75$$

$$b-\alpha = 0.5$$

$$c-\alpha = 0.25$$

从简化了的(2.2.5)式也很容易了解传递系数  $\alpha$  对电极反应过电位的影响。图 2.6 为不同  $\alpha$  值时的电流 - 过电位理论曲线。可以看出,对于同一个反应电流,随着  $\alpha$  的增大,阴极过电位减

小,而阳极过电位增大。

当  $|nf\eta| \ll 1$  时, (2.2.5) 式可以进一步简化成

$$i = i_0[1 - \alpha nf\eta - (1 + (1 - \alpha)nf\eta)]$$

即

$$i = -i_0 nf\eta \quad (2.2.6)$$

这时电流和过电位之间有线性关系,图 2.5 和图 2.6 中当  $\eta$  很小时,  $j - \eta$  曲线的线性部分说明了这一点。(2.2.6) 式右端的负号是与以上所取阴极电流为正相一致的。比率  $-\eta/i$  具有电阻的量纲,称为电荷传递电阻,用  $R_{ct}$  表示:

$$R_{ct} = \frac{1}{nf i_0} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (2.2.7)$$

从上式可以看出,电荷传递电阻  $R_{ct}$  与交换电流  $i_0$  有反比关系。对于  $i_0$  较大的反应,或者说对于标准速率常数  $k^\ominus$  较大的反应,  $R_{ct}$  较小;反之,当  $i_0$  较小时,  $R_{ct}$  较大。所以  $R_{ct}$  也可以用来表示电极反应动力学的快慢,它也是一个重要的动力学参数。电荷传递电阻  $R_{ct}$  可以通过交流阻抗方法进行测量,这将在后面第六章详细讨论。

### 2.2.3 Tafel 公式

在 1905 年, Tafel 提出了一个关联过电位  $\eta$  和电化学反应电流  $i$  的经验公式

$$\eta = a + b \lg i \quad (2.2.8)$$

此式称为 Tafel 公式。下面将会看到,当过电位很高时,根据不考虑质传递影响的(2.2.5)式,可以从理论上导出 Tafel 公式。

当  $\eta$  绝对值很大时,即过电位很高时, (2.2.5) 式右端括号内两项中有一项可以忽略。比如当有很高的阴极过电位时,即  $\exp(-\alpha nf\eta) \gg \exp[(1 - \alpha)nf\eta]$ , 这时(2.2.5)式简化为

$$i = i_0 \exp(-\alpha n f \eta) \quad (2.2.9)$$

两边取对数,整理得

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln i \quad (2.2.10)$$

与(2.2.8)式比较可以看出,这是一个 Tafel 形式的关系式,其中:

$$a = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \lg i_0 \quad (2.2.11)$$

$$b = -\frac{2.3 RT}{\alpha n F} \quad (2.2.12)$$

在温度为 25℃ 时,将  $R$  和  $F$  的值代入得

$$a = \frac{0.0591}{\alpha n} \lg i_0, \quad b = -\frac{0.0591}{\alpha n}$$

从上面的推导过程可以看出,要使(2.2.9)式能够成立,需有

$$\frac{\exp[(1-\alpha)nf\eta]}{\exp(-\alpha nf\eta)} = \exp(nf\eta) \leq 0.01 \quad (2.2.13)$$

也就是说,在 25℃ 时

$$|\eta| > \frac{0.118}{n} \text{V} \quad (2.2.14)$$

另外,应该记住,(2.2.5)式是在不考虑质传递影响的前提下导出的。通常只有电化学反应速度很低、反应电流很小时才能忽略质传递的影响。在小电流下有较高的过电位,是不可逆电极过程的特征。因此我们可以说,Tafel 特性是电极过程不可逆的一种表现。

等式(2.2.10)可以改写为

$$\lg i = -\frac{\alpha n F}{2.3 RT} \eta + \lg i_0 \quad (2.2.15)$$

这适用于阴极极化过电位较高的情况。在大的阳极极化过电位下则有

$$\lg|i| = \frac{(1-\alpha)nF}{2.3RT} + \lg i_0 \quad (2.2.16)$$

这样,对于不可逆电极反应,如果将  $\lg|i|$  对  $\eta$  作图,从直线部分的斜率可以求出传递系数  $\alpha$ ,由截距可以求出交换电流  $i_0$ 。这种  $\lg|i|$  对  $\eta$  的图称为 Tafel 图。图 2.7 为一个理论 Tafel 图,其中取  $n=1, \alpha=0.5, T=298\text{K}, j_0=10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可以看出,在阴极极化区和阳极极化区,  $\lg i$  对  $\eta$  图都有直线部分,阴极支直线部分的斜率应为  $-anF/2.3RT$ ,阳极部分的斜率应为  $(1-\alpha)nF/2.3RT$ ,两部分在  $\eta$  很小时发生弯曲,这是由于  $\alpha$  很小时 Tafel 式不再成立的缘故。两部分直线外推交于  $\lg|i|$  轴上同一点,这一点应为  $\lg i_0$ ,图 2.8 为实际测量的 Tafel 图<sup>[13]</sup>。在过电位很高时发生的弯曲是由于受质传递影响的缘故。

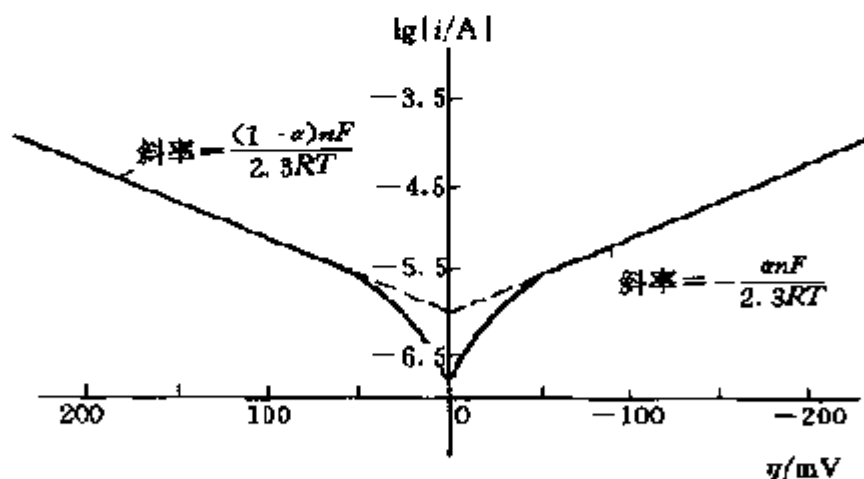


图 2.7 理论计算的 Tafel 图

(取  $n=1, \alpha=0.5, T=298\text{K}, j_0=10^{-6}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

在图 2.7 中,当  $\eta$  很小时直线发生弯曲,是由于另一方面的电流(阳极电流或阴极电流)在  $\eta$  很小时不能忽略的缘故。如果考



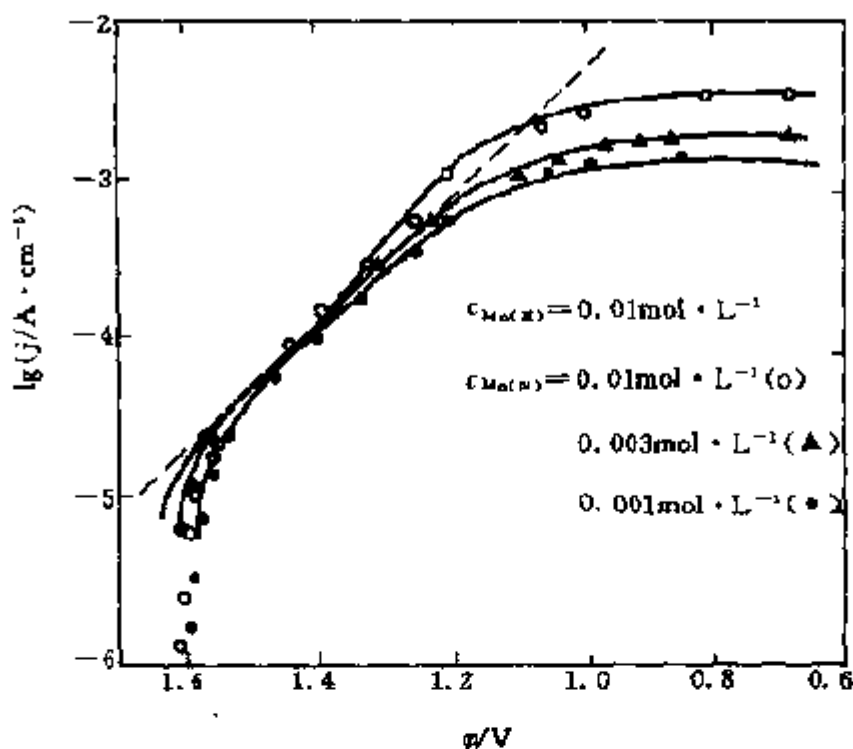


图 2.8  $\text{Mn(IV)}$  还原成  $\text{Mn(III)}$  的 Tafel 图

电极: Pt, 支持电解质:  $7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $T = 298 \text{ K}$ , 虚线对应于  $\alpha = 0.24$

虑到双向电流的影响, 我们还可以直接利用等式(2.2.5)式, 稍作变换得<sup>[14]</sup>

$$i = i_0 \exp(-an f \eta) [1 - \exp(n f \eta)] \quad (2.2.17)$$

两边取对数, 整理得

$$\lg \frac{i}{1 - \exp(n f \eta)} = \lg i_0 - \frac{an F}{2.3 RT} \eta \quad (2.2.18)$$

将  $\lg \frac{i}{1 - \exp(n f \eta)}$  对  $\eta$  作图, 可以得一直线, 其斜率为  $-\frac{an F}{2.3 RT}$ , 截距为  $\lg i_0$ 。这一方法不但可用于不可逆电极反应, 而且可用于准可逆电极反应。

#### 2.2.4 快速电极反应

前面讨论了 Tafel 特性, 那是不可逆电极反应, 或者说标准速

率常数或交换电流很小的电极反应的特征。那么当交换电流很大时,电极反应又有怎样的规律呢?下面从电流-过电位方程(2.2.3)式进行分析。

当交换电流与电极反应电流相比很大时,即  $i_0 \gg i$  时,(2.2.3)式左端就可以近似地认为等于零,这样可得

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Red}}(0, t)} = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{c_{\text{Red}}^b} \exp[ n f (\varphi - \varphi^{\ominus'}) ] \quad (2.2.19)$$

由 Nernst 方程(2.1.1)可得

$$\frac{c_{\text{Ox}}^b}{c_{\text{Red}}^b} = \exp[ n f (\varphi_{\text{eq}} - \varphi^{\ominus'}) ] \quad (2.2.20)$$

将(2.2.20)式代入(2.2.19)式得

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Red}}(0, t)} = \exp[ n f (\varphi - \varphi^{\ominus'}) ] \quad (2.2.21)$$

整理得

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Red}}(0, t)} \quad (2.2.22)$$

上式和 Nernst 方程具有同样的形式。它表明,当电极反应交换电流很大时,电极电位和活性物质电极表面浓度之间符合 Nernst 关系。在(2.2.22)式中不包含动力学参数,电极表面的电化学系统在电极反应进行时仍然保持平衡状态,因此称这样的电极反应为“可逆电极反应”。(2.2.22)式是可逆电极反应的一个重要特征。

## 2.3 传质的作用

### 2.3.1 质传递类型

在上一节讨论的快速电极反应、即可逆电极反应中,电极电位

和电活性物质的表面浓度始终维持 Nernst 关系,这时,电极反应的速度  $v$  就完全由反应物移向电极表面或者生成物移开电极表面的质传递速度  $v_{\text{mt}}$  所决定:

$$v = v_{\text{mt}} = \frac{i}{nFA} \quad (2.3.1)$$

溶液中的质传递有三种形式,它们是:

(1) 电迁移:带电粒子在电场(电位梯度)作用下的迁移运动。带正电荷的粒子顺电场方向运动,带负电荷粒子逆电场方向运动。

(2) 扩散:粒子在化学位梯度(或浓度梯度)下的运动。粒子从高浓度处向低浓度处扩散。

(3) 对流:粒子随溶液的流动一起运动。溶液流动可能是由于密度不同(在密度梯度下)的自然对流,也可能是由于人为搅拌的强迫对流。

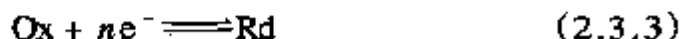
将这三种质传递结合起来,在只考虑一维传递的情况下,可得到下列公式:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} + c_i v(x) \quad (2.3.2)$$

式中  $J_i(x)$  为物质  $i$  在距离表面  $x$  处的流量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ;  $D_i$  为物质  $i$  的自扩散系数,单位为  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $v(x)$  为溶液在  $x$  处运动的速度,单位为  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。式中右端三项分别来自扩散、电迁移和对流的贡献。

### 2.3.2 稳态扩散的半经验处理

在不考虑对流和电迁移的情况下,对于可逆电极反应



的阴极反应,其电极反应的速度等于电极表面处  $\text{Ox}$  的扩散速度,即

$$v_{\text{ox}}(0) = -D_{\text{Ox}} \left( \frac{\partial c_{\text{Ox}}(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.3.4)$$

在稳态扩散的情况下,并假定扩散层厚度为  $d$ ,可以得到下面的近似公式:

$$v_{\text{ox}}(0) = D_{\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox}}^b - c_{\text{Ox}}(0)}{d} \quad (2.3.5)$$

式中  $c_{\text{Ox}}(0)$  表示在  $x=0$  即电极表面处的浓度。将(2.3.1)式代入得

$$\frac{i}{nFA} = D_{\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox}}^b - c_{\text{Ox}}(0)}{d} \quad (2.3.6)$$

显然,当  $c_{\text{Ox}}(0) = 0$  或者  $c_{\text{Ox}}(0) \ll c_{\text{Ox}}^b$ , 即

$$c_{\text{Ox}}^b - c_{\text{Ox}}(0) \approx c_{\text{Ox}}^b$$

时有最高的质传递速度和反应电流,这时的电流值称为阴极极限电流  $i_{l,c}$ , 即

$$i_{l,c} = \frac{nFAD_{\text{Ox}}}{d} c_{\text{Ox}}^b \quad (2.3.7)$$

(2.3.6)式又可变换为

$$i = \frac{nFAD_{\text{Ox}}}{d} c_{\text{Ox}}^b \left( 1 - \frac{c_{\text{Ox}}(0)}{c_{\text{Ox}}^b} \right)$$

将(2.3.7)式代入,并变换得

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0)}{c_{\text{Ox}}^b} = 1 - \frac{i}{i_{l,c}} \quad (2.3.8)$$

同理可得

$$\frac{c_{\text{Rd}}(0)}{c_{\text{Rd}}^b} = 1 - \frac{i}{i_{l,a}} \quad (2.3.9)$$

式中  $i_{l,a}$  为阳极极限电流。

### 2.3.3 质传递效应对电流-过电位方程的影响

将(2.3.8)式和(2.3.9)式代入方程(2.2.3)式可得到包括质传递影响的  $i - \eta$  方程:

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) \exp(-\alpha n f \eta) - \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) \exp[(1 - \alpha) n f \eta] \quad (2.3.10)$$

图 2.9 给出了不同  $i_0/i_l$  值时,依照上式计算的  $i - \eta$  理论关系曲线。计算时取  $i_{l,c} = i_{l,a} = i_l$ 。图中  $i_0/i_l = \infty$  的曲线表示了电极反应完全可逆时的  $i - \eta$  关系,此时过电位完全由质传递所引起。

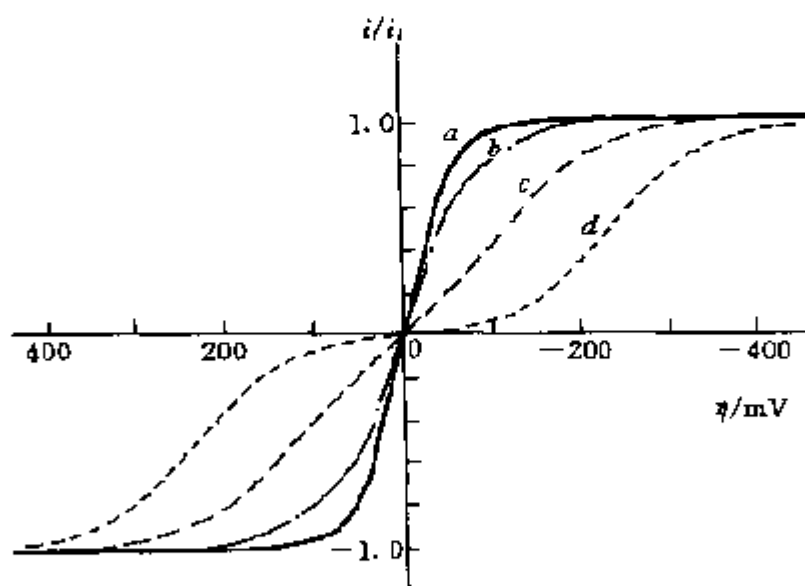


图 2.9  $i - \eta$  曲线随  $i_0/i_l$  的变化, 曲线相应的  $i_0/i_l$  值为:  $a = \infty$ ;  $b = 1$ ;  $c = 0.1$ ;  $d = 0.01$

当过电位很小时,严格地说,当  $n f \eta \ll 1$  时,有

$$\begin{aligned} \exp(-\alpha n f \eta) &\approx 1 - \alpha n f \eta \\ \exp[(1 - \alpha) n f \eta] &\approx 1 + (1 - \alpha) n f \eta \end{aligned}$$

代入(2.3.10)式得

$$\frac{i}{i_0} = \left(1 - \frac{i}{i_{l,c}}\right) (1 - \alpha n f \eta) - \left(1 - \frac{i}{i_{l,a}}\right) [1 + (1 - \alpha) n f \eta] \quad (2.3.11)$$

在过电位  $\eta$  值小的情况下,一般  $i/i_{l,c} \ll 1$ ,  $i/i_{l,a} \ll 1$ , 这样  $\frac{i}{i_{l,c}} \alpha n f \eta$  和  $\frac{i}{i_{l,a}} (1 - \alpha) n f \eta$  可以忽略, (2.3.11)式变为

$$\frac{i}{i_0} = -\frac{i}{i_{l,c}} + \frac{i}{i_{l,a}} - n f \eta \quad (2.3.12)$$

或者

$$\eta = -i \left( \frac{1}{n f i_0} + \frac{1}{n f i_{l,c}} - \frac{1}{n f i_{l,a}} \right) \quad (2.3.13)$$

前面已定义了  $1/(n f i_0)$  为电荷传递电阻  $R_{ct}$  [见(2.2.7)式]。同样  $1/(n f i_{l,c})$  和  $1/(n f i_{l,a})$  也具有电阻的量纲, 分别称为质传递电阻  $R_{mt,c}$  和  $R_{mt,a}$ :

$$R_{mt,c} = \frac{1}{n f i_{l,c}} \quad R_{mt,a} = \frac{1}{n f i_{l,a}} \quad (2.3.14)$$

这样(2.3.13)式又可以改写成

$$\eta = -i (R_{ct} + R_{mt,c} + R_{mt,a}) \quad (2.3.15)$$

从上式可以看出, 当  $i_0$  很大时, 即当

$$R_{ct} \ll R_{mt,c} + R_{mt,a}$$

时, 在平衡电极电位附近, 过电位主要是取决于浓差极化。反过来, 如果  $i_0$  远远小于极限电流, 即

$$R_{ct} \gg R_{mt,c} + R_{mt,a}$$

此时, 平衡电极电位附近的小的过电位则主要是电荷传递活化过电位。

## 参考文献

- [1] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Method, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 1980
- [2] Conway B E. *Theory and Principles of Electrode Processes*. Ronald, New York, 1965, Chap. 6
- [3] Bockris J O'M, Reddy A K N. *Modern Electrochemistry*, Vol 2, Plenum, New York, 1970, Chap. 8
- [4] Randles J E B. *Trans Faraday Soc*, 1952, 48: 828
- [5] Railley C N. In: *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, Vol 4 (Kolthoff I M, Elving P J, ed) Wiley - Interscience, 1963, Chap 42
- [6] Erdey - Gruz T, Volmer M Z. *Physik Chem*, 1930, 150A: 203
- [7] Peover M E. *Electroanal Chem*, 1967, 2: 1
- [8] Koizumi N, Aoyagui S. *J Electroanal Chem*, 1974, 55: 452
- [9] Kojima H, Bard A J. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 6317
- [10] Vetter K J. *op. cit.*, Chap 4
- [11] Erdey - Gruz T. *op. cit.* Chap 4
- [12] Tanaka N, Tamamushi R. *Electrochim Acta*, 1964, 9: 963
- [13] Vetter K J, Manecke G. *Z Physik Chem*, 1950, 195: 337
- [14] Allen P A, Hickling A. *Trans Faraday Soc*, 1957, 53: 1626

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

## 第三章 扩 散

### 3.1 数 学 准 备

#### 3.1.1 拉普拉斯变换<sup>[1-5]</sup>

在讨论扩散时,不可避免地要遇到求解扩散方程的问题。拉普拉斯变换则是求解这一问题的常用和有效的方法。

设有函数  $f(t)$ , 定义一个新函数

$$\bar{f}(p) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \quad (3.1.1)$$

$\bar{f}(p)$  称为函数  $f(t)$  的 Laplace 变换, 并称  $f(t)$  为原函数,  $\bar{f}(p)$  为象函数。 $f(t)$  的 Laplace 变换有时也用  $L\{f(t)\}$  表示。

Laplace 变换在把求解对象简单化方面类似于对乘除法的对数运算。取对数可将乘和除转换成对数的加和减的运算, 然后再求反对数得到积和商。使用 Laplace 变换则可以将某些原函数的偏微分方程转换成象函数的常微分方程, 或者可以把某些原函数的常微分方程变换成象函数的代数方程, 求得象函数的解后, 再对其进行 Laplace 逆变换求得原方程的解。

Laplace 变换具有以下基本性质:

(1) 线性性质

$$L\{af(t) + bg(t)\} = a\bar{f}(p) + b\bar{g}(p) \quad (3.1.2)$$

此性质可根据 Laplace 变换的定义直接证明:



$$\begin{aligned} L\{af(t) + bg(t)\} &= \int_0^{\infty} e^{-pt} [af(t) + bg(t)] dt \\ &= a \int_0^{\infty} e^{-pt} f(t) dt + b \int_0^{\infty} e^{-pt} g(t) dt = a\bar{f}(p) + b\bar{g}(p) \end{aligned}$$

(2) 导数的 Laplace 变换

$$L\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = p\bar{f}(p) - f(0) \quad (3.1.3)$$

式中  $f(0)$  为  $t=0$  时函数  $f(t)$  的值。

证明:

$$\begin{aligned} L\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} &= \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{df(t)}{dt} dt = [e^{-pt} f(t)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} f(t) d e^{-pt} \\ &= 0 - f(0) + p \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt = p\bar{f}(p) - f(0) \end{aligned}$$

同理, 对于函数  $f(x, t)$  的偏导数的 Laplace 变换, 有

$$L\left\{\frac{\partial f(x, t)}{\partial t}\right\} = p\bar{f}(x, p) - f(x, 0) \quad (3.1.4)$$

当微分变量不是  $t$  时, 有

$$L\left\{\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}\right\} = \frac{d\bar{f}(x, p)}{dx} \quad (3.1.5)$$

证明:

$$\begin{aligned} L\left\{\frac{\partial f(x, t)}{\partial x}\right\} &= \int_0^{\infty} e^{-pt} \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} dt = \frac{d}{dx} \int_0^{\infty} e^{-pt} f(x, t) dt \\ &= \frac{d\bar{f}(x, p)}{dx} \end{aligned}$$

同理:

$$L\left\{\frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2}\right\} = \frac{d^2 \bar{f}(x, p)}{dx^2} \quad (3.1.6)$$

(3) 常数  $E$  的变换

$$L\{E\} = \frac{E}{p} \quad (3.1.7)$$

证明:

$$L\{E\} = \int_0^{\infty} E e^{-pt} dt = E \int_0^{\infty} e^{-pt} dt = -\frac{E}{p} e^{-pt} \Big|_0^{\infty} = \frac{E}{p}$$

(4) 阶跃函数的变换<sup>[3]</sup>

阶跃函数  $S_{\tau}(t)$  定义为: 当  $0 < t \leq \tau$  时,  $S_{\tau}(t) = 0$ ; 当  $t > \tau$  时,  $S_{\tau}(t) = 1$ 。对于一个  $t - \tau$  的函数  $F(t - \tau)$  有

$$L\{S_{\tau}(t)F(t - \tau)\} = e^{-\tau p} \bar{F}(p) \quad (3.1.8)$$

证明:

$$L\{S_{\tau}(t)F(t - \tau)\} = \int_0^{\infty} e^{-pt} S_{\tau}(t) F(t - \tau) dt = \int_{\tau}^{\infty} e^{-pt} F(t - \tau) dt$$

定义  $s = t - \tau$ , 因而  $t = s + \tau$ ,  $dt = ds$ , 代入上式得

$$\int_{\tau}^{\infty} e^{-pt} F(t - \tau) dt = e^{-\tau p} \int_0^{\infty} e^{-ps} F(s) ds = e^{-\tau p} \bar{F}(p)$$

以上列出的是在用 Laplace 变换法求解扩散方程时要用到的几个基本性质, 对于其他函数的 Laplace 变换, 我们选摘了一些, 列在表 3.1 中。如果读者想对 Laplace 变换有更深入的了解, 请参阅有关文献(如文献[1])。

表 3.1 普通函数的 Laplace 变换

原函数 $f(t)$	象函数 $\bar{f}(p)$
$E$ (常数)	$\frac{E}{p}$
$e^{-at}$	$\frac{1}{p+a}$
$\sin at$	$\frac{a}{p^2 + a^2}$

续表

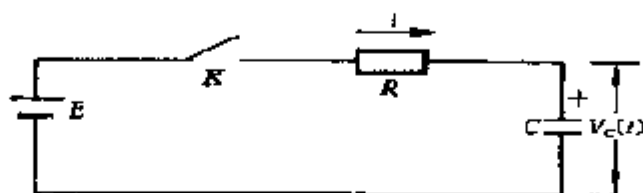
原函数 $f(t)$	象函数 $\tilde{f}(p)$
$\cos at$	$\frac{p}{p^2 + a^2}$
$t$	$\frac{1}{p^2}$
$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$	$\frac{1}{\sqrt{p}}$
$2\sqrt{\frac{t}{\pi}}$	$\frac{1}{p\sqrt{p}}$
$\frac{x}{2t\sqrt{\pi kt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4kt}\right)$	$\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{k}} x\right)$
$\sqrt{\frac{k}{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4kt}\right)$	$\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{k}} x\right)}{\sqrt{\frac{p}{k}}}$
$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$	$\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{k}} x\right)}{p}$
$2\sqrt{\frac{k}{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4kt}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$	$\frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{k}} x\right)}{p} \sqrt{\frac{p}{k}}$
$\exp(a^2 t) \operatorname{erfc}(a\sqrt{t})$	$\frac{1}{p + a\sqrt{p}}$
$\sinh at$	$\frac{a}{p^2 - a^2}$
$\cosh at$	$\frac{p}{p^2 - a^2}$
$\frac{1}{a}(1 - e^{-at})$	$\frac{1}{p(p + a)}$
$\frac{1}{\sqrt{k}} \operatorname{erf} \sqrt{kt}$	$\frac{1}{p\sqrt{p+k}}$

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

除了上面提到的 Laplace 变换的几个性质外,还有一个求反 Laplace 变换的卷积定理,在求解扩散方程时常常用到。卷积定理如下:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{L}^{-1}\{\bar{f}(p)\bar{g}(p)\} &= f(t) \cdot g(t) \\
 &= \int_0^t f(t-\tau)g(\tau)d\tau = \int_0^t f(\tau)g(t-\tau)d\tau
 \end{aligned}
 \tag{3.1.9}$$

为了说明 Laplace 变换在求解微分方程中的应用,下面举 1 个求解 RC 电路微分方程的简单例子。



上图为 RC 线路,电源电压  $E$  恒定,从开关  $K$  接通的瞬间开始计时间,求  $V_C$  与时间  $t$  的函数关系。

解:由电路方程; $iR + V_C = E$

因为  $q = CV_C, \quad i = \frac{dq}{dt}$

所以  $i = \frac{d}{dt}(CV_C) = C \frac{dV_C}{dt}$

将上式代入电路方程得

$$CR \frac{dV_C(t)}{dt} + V_C(t) = E, \text{初始条件 } V_C(t)|_{t=0} = 0$$

用 Laplace 变换法求解此方程。首先对方程两边进行 Laplace 变换,注意:

原函数	象函数
$\frac{dV_C(t)}{dt}$	$p \bar{V}_C(p) - V_C(0)$
$V_C(t)$	$\bar{V}_C(p)$
$E$	$\frac{E}{p}$

$$\text{则: } CRp\bar{V}_C(p) + \bar{V}_C(p) = \frac{E}{p}$$

这样就把关于  $V_C(t)$  的常微分方程变换成为关于  $\bar{V}_C(p)$  的代数方程。从上面的代数方程很容易求出:

$$\bar{V}_C(p) = \frac{E}{p(1+RCp)} = \frac{E}{RC} \cdot \frac{1}{p(p + \frac{1}{RC})}$$

然后再从象函数  $\bar{V}_C(p)$  通过 Laplace 逆变换求出原函数  $V_C(t)$ , 这往往可通过查 Laplace 变换表求得。比如查出象函数  $\frac{1}{p(p+\alpha)}$  的原函数为  $\frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t})$ 。

这样对  $\bar{V}_C(p)$  表达式两端分别求 Laplace 逆变换得

$$V_C(t) = \frac{E}{RC} \cdot RC(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) = E(1 - e^{-\frac{t}{RC}})$$

### 3.1.2 误差函数<sup>[4~6]</sup>

在扩散问题的处理中, 常常会遇到误差函数:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy \quad (3.1.10)$$

误差函数的图形表示如图 3.1, 它在  $x=0$  和  $x \rightarrow \infty$  时的值为 0 和 1, 即

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

(1) 误差函数的级数表示

误差函数可以表示成以下级数形式:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^{2m+1}}{(2m+1)m!} \quad (3.1.11)$$

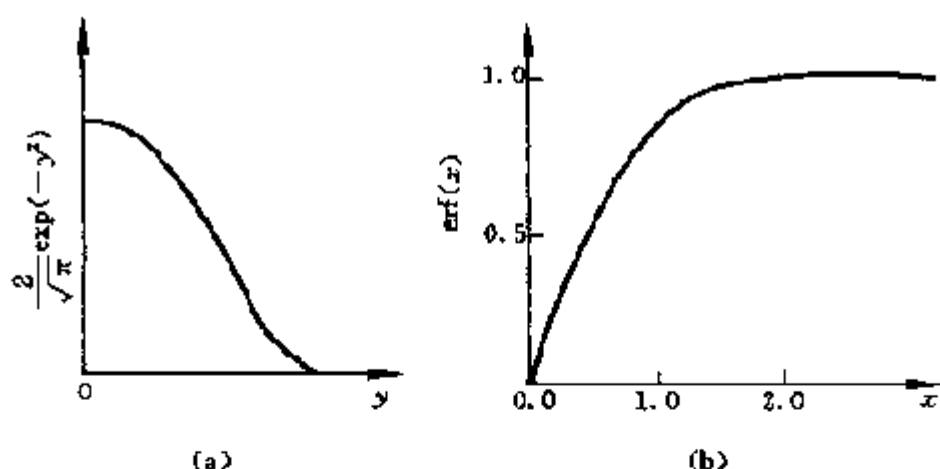


图 3.1 误差函数的图形表示

上式在  $0 \leq x \leq 2$  时使用比较方便。当  $x < 0.1$  时, 右边加和中第二项以后的所有各项可以忽略, 得到线性近似表示:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2x}{\sqrt{\pi}} \quad (x < 0.1) \quad (3.1.12)$$

当  $x > 2$  时, 可以把误差函数表示成:

$$\operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{\exp(-x^2)}{\sqrt{\pi}x} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{(2x)^{2n}n!} \quad (3.1.13)$$

## (2) 误差函数的导数

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dx} \int_0^x e^{-y^2} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \quad (3.1.14)$$

上式的运算中使用了 Leibnitz 规则

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \int_{u_1(x)}^{u_2(x)} f(x, y) dy &= f[x, u_2(x)] \frac{du_2(x)}{dx} - \\ &f[x, u_1(x)] \frac{du_1(x)}{dx} + \int_{u_1(x)}^{u_2(x)} \frac{df(x, y)}{dx} dy \end{aligned} \quad (3.1.15)$$

## (3) 补误差函数

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad (3.1.16)$$

### 3.1.3 Bessel 方程和 Bessel 函数<sup>[1]</sup>

在处理圆柱形电极的扩散问题时,需要求解 Bessel 方程,因此这里简单介绍 Bessel 方程的解和 Bessel 函数的性质。

微分方程

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + (x^2 - n^2)y = 0 \quad (3.1.17)$$

称为 Bessel 方程,式中  $n$  可以为任意实数或复数。用级数法求解,设

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{c+k}, \quad a_0 \neq 0 \quad (3.1.18)$$

式中  $c$  和系数  $a$  为待定常数。将(3.1.18)式代入(3.1.17)得

$$\begin{aligned} x^2 \sum_{k=0}^{\infty} a_k (c+k)(c+k-1) x^{c+k-2} + x \sum_{k=0}^{\infty} a_k (c+k) x^{c+k-1} \\ + (x^2 - n^2) \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{c+k} = 0 \end{aligned}$$

消去因子  $x^c$ , 并合并同类项得

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k [(c+k)^2 - n^2] x^k + \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{k+2} = 0$$

即

$$\begin{aligned} a_0(c^2 - n^2) + a_1[(c+1)^2 - n^2]x + \\ \sum_{k=2}^{\infty} \{a_k[(c+k)^2 - n^2] + a_{k-2}\}x^k = 0 \end{aligned}$$

要使上式成立,必需各  $x$  幂项的指数等于零,即

$$a_0(c^2 - n^2) = 0 \quad (3.1.19)$$

$$a_1[(c+1)^2 - n^2] = 0 \quad (3.1.20)$$

$$a_k[(c+k)^2 - n^2] + a_{k-2} = 0 \quad (k=2,3,\cdots) \quad (3.1.21)$$

已知(3.1.19)式中  $a_0 \neq 0$ , 故有  $c = \pm n$ , 首先取  $c = n$ , 代入(3.1.20)式, 因  $(n+1)^2 - n^2 \neq 0$  (当  $n \neq -0.5$  时) 故  $a_1 = 0$ ; 将  $c = n$  代入(3.1.21)式, 得

$$a_k k(2n+k) = -a_{k-2} \quad (k=2,3,4,\cdots)$$

由  $a_1 = 0$ , 可推知

$$\begin{aligned} a_{2m+1} &= 0 \quad (m=0,1,2,\cdots) \\ a_{2m} &= -\frac{a_{2m-2}}{2m(2n+2m)} \\ &= (-1)^m \frac{a_0}{4^m m! (m+n)(m+n-1)\cdots(n+1)} \\ &= (-1)^m \frac{\Gamma(n+1) a_0}{2^{2m} m! \Gamma(m+n+1)} \end{aligned} \quad (3.1.22)$$

取  $a_0 = \frac{1}{2^n \Gamma(n+1)}$ , 得

$$a_{2m} = (-1)^m \frac{1}{2^{2m+n} m! \Gamma(m+n+1)}$$

将  $a_{2m}$  代回(3.1.18)式得到原方程的一个特解, 用  $J_n(x)$  表示为

$$J_n(x) = \sum_{m=0}^{\infty} a_{2m} = (-1)^m \frac{1}{m! \Gamma(m+n+1)} \left(\frac{x}{2}\right)^{2m+n} \quad (3.1.23)$$

$J_n(x)$  定义为第一类 Bessel 函数, 它是 Bessel 方程的一个特解。当  $n$  为整数时, 它的第二个特解一般取为

$$Y_n(x) = \frac{J_n(x) \cos n\pi - J_{-n}(x)}{\sin n\pi} \quad (3.1.24)$$

$Y_n(x)$  称为第二类 Bessel 函数。这样, Bessel 方程(3.1.15)的通解



为

$$y = AJ_n(x) + BY_n(x) \quad (3.1.25)$$

式中常数  $A, B$  由微分方程的边界条件确定。

下面给出第一类 Bessel 函数的几个重要性质,证明从略,有兴趣的读者可参阅文献[1]。

(1)  $J_n(x)$  有无穷多个实数零点,而且只有实数零点。

(2) 导数性质:

$$\frac{d}{dx} [x^n J_n(x)] = x^n J_{n-1}(x) \quad (3.1.26)$$

(3) 递推公式:

$$J_{n-1} + J_{n+1} = \frac{2n}{x} J_n \quad (3.1.27)$$

$$J_{n-1} - J_{n+1} = 2J'_n \quad (3.1.28)$$

(4) 正交性质,即本征函数的 Bessel 函数有正交性。

## 3.2 两种溶液交界处的扩散 ——液接界电位

两种不同电解质的溶液,或者是虽然电解质相同,但其浓度不同的两种溶液相接触时,由于界面两边电解质离子的浓度不同,就必然要发生离子从浓度高的一边向浓度低的一边扩散。当正负离子扩散的速度不等时,在界面两边就会积累过剩电荷,产生电位差。这种电位差称为液接界电位,也称为扩散电位,用  $\varphi_j$  表示。

### 3.2.1 液接界电位的 Henderson 公式

液接界电位  $\varphi_j$  与两边溶液中离子的迁移数、电荷和活度的基本关系式为<sup>[7]</sup>

$$\varphi_j = - \frac{RT}{F} \int_1^2 \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i \quad (3.2.1)$$

式中  $t_i$  为第  $i$  个离子的迁移数,  $z_i$  为该离子所带电荷的代数值,  $a_i$  为活度系数,  $\Sigma$  表示要对溶液中存在的所有离子进行加和, 积分号上下限的 1 和 2 表示界面两边的两种溶液。

(3.2.1) 式在实际计算时有很多困难, 因为必需预先知道每种离子的浓度在迁移区内如何变化; 还必需知道活度系数如何随浓度变化以及迁移数如何随离子浓度变化。Henderson 作了一些近似处理, 比如取活度系数为 1 等, 得到了近似公式, 称为 Henderson 公式<sup>[8]</sup>, 即

$$\varphi_j = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} (c_2 - c_1)}{\sum_i |z_i| u_i (c_2 - c_1)} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i c_1}{\sum_i |z_i| u_i c_2} \quad (3.2.2)$$

式中  $c_2$  和  $c_1$  表示两个液相中  $i$  离子的浓度,  $u$  为淌度。还可以把 (3.2.2) 式改写成下面的形式, 这样计算时更清楚一些。

$$\varphi_j = \frac{RT}{F} \frac{(u_2 - v_2) - (u_1 - v_1)}{(u'_2 + v'_2) - (u'_1 + v'_1)} \ln \frac{u'_1 + v'_1}{u'_2 + v'_2} \quad (3.2.3)$$

式中  $u = \sum u_+ c_+$ ,  $v = \sum u_- c_-$ ,  $u' = \sum u_+ |z_+| c_+$ ,  $v' = \sum u_- |z_-| c_-$ 。

因而, 只要知道了两液相中各离子的浓度和淌度, 就可以依据上式计算出液接界电位。

### 3.2.2 两种特殊情况的液接界电位

(1) 两种相同电解质的溶液, 只是浓度不同

设它们的浓度分别为  $c_1$  和  $c_2$  ( $c_1 > c_2$ ), 且正负离子所带电荷的绝对值相等, 为  $|z|$ , 此时 Henderson 公式可以简化为

$$\varphi_j = \frac{RT}{F|z|} \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (3.2.4)$$

即

$$\varphi_j = \frac{RT}{F|z|} (t_+ - t_-) \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (3.2.5)$$

式中  $t_+$ ,  $t_-$  分别为正、负离子迁移数, 表 3.2 给出了一些阳离子在水溶液中的迁移数。

比如两种浓度分别为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸溶液相接触时,  $\text{H}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子将发生如图 3.2 所示的扩散, 由于它们的扩散速度不同, 在界面两边形成扩散电位。将  $c_1 = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_2 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}^+$  的迁移数  $t_+ = 0.83$ ,  $\text{Cl}^-$  的迁移数  $t_- = 0.17$  代入 (3.2.5) 式, 求得液接界电位为:  $\varphi_j = -39.1 \text{ mV}$ 。

由于  $t_+ + t_- = 1$ , 所以

(3.2.5) 式还可以改写成

$$\varphi_j = \frac{RT}{F|z|} (2t_+ - 1) \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (3.2.6)$$

(2) 两种具有相同浓度的不同的一价电解质溶液, 并且有一种共同离子。

设两种溶液的电解质分别为  $M_I X_I$  和  $M_{II} X_{II}$ ,  $|z| = 1$ , 浓度为  $c$ , 当  $M_I = M_{II}$  或者  $X_I = X_{II}$  时, 这时 (3.2.3) 式变为

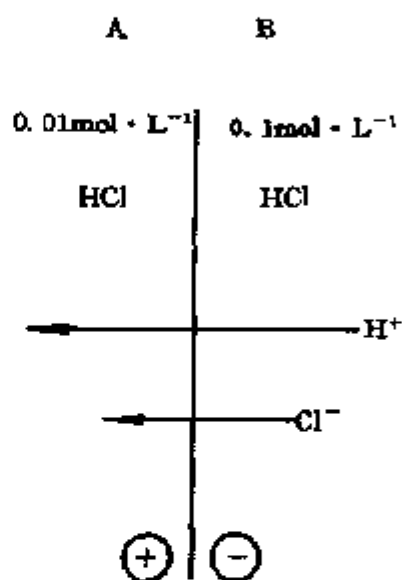


图 3.2 不同浓度的两种盐酸溶液界面上的离子扩散

表 3.2 水溶液中阳离子迁移数(25℃)

浓度/mol·L <sup>-1</sup> 电 解 质	0.01	0.05	0.1	0.2
HCl	0.8051	0.8292	0.8314	0.8337
KCl	0.4902	0.4899	0.4898	0.4894
NaCl	0.3918	0.3876	0.3854	0.3821
KNO <sub>3</sub>	0.5084	0.5093	0.5103	0.5120

$$\varphi_j = \frac{RT(u_{+,II}c - u_{-,II}c) - (u_{+,I}c - u_{-,I}c)}{F(u_{+,II}c + u_{-,II}c) - (u_{+,I}c + u_{-,I}c)} \ln \frac{(\lambda_{+,I} + \lambda_{-,I})c}{(\lambda_{+,II} + \lambda_{-,II})c}$$

即

$$\varphi_j = \frac{RT(u_{+,II}c - u_{-,II}c) - (u_{+,I}c - u_{-,I}c)}{F(u_{+,II}c + u_{-,II}c) - (u_{+,I}c + u_{-,I}c)} \ln \frac{\Lambda_I}{\Lambda_{II}}$$

式中  $\lambda_{\pm}$  为离子摩尔电导率,  $\Lambda$  为溶液的摩尔电导率, 表 3.3 给出了稀溶液中一些离子的摩尔电导率和离子淌度  $u$ 。

当两溶液中的阳离子相同时,  $u_{+,II} = u_{+,I}$ , 因而有<sup>[9]</sup>

$$\varphi_j = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_I}{\Lambda_{II}} \quad (3.2.7)$$

当两溶液中的阴离子相同时,  $u_{-,II} = u_{-,I}$ , 因而有

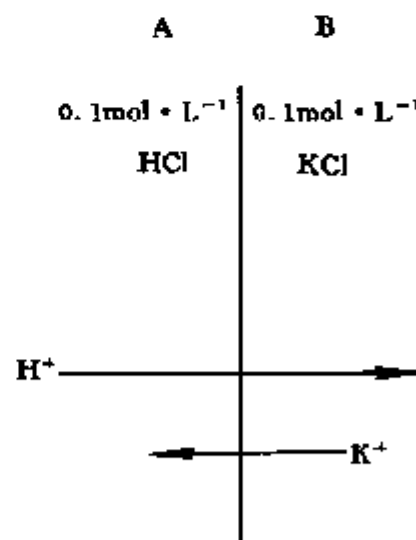


图 3.3 相同浓度的 HCl 和 KCl 溶液之间的界面上离子的扩散

$$\varphi_j = \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_I}{\Lambda_{II}} \quad (3.2.8)$$

把上两式合并在一起,就是当具有一种相同离子的相同浓度的不同一价电解质溶液接触时,接界电位为

$$\varphi_j = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda_{II}}{\Lambda_I} \quad (3.2.9)$$

当阳离子相同时,上式右端取正号;阴离子相同时取负号。

例如,当  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$  溶液相接触时(见图 3.3),因为在  $25^\circ \text{C}$  时,  $\Lambda_{\text{KCl}} = 149.86 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Lambda_{\text{HCl}} = 426.16 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,所以  $\varphi_j = 26.8 \text{ mV}$ 。

表 3.3 稀溶液中一些离子的摩尔电导率和淌度

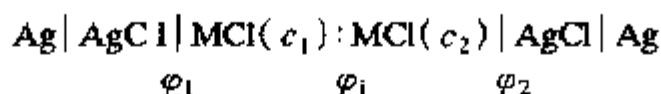
离子	$\lambda_0 / \text{cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$	$u / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$
$\text{H}^+$	349.82	$3.625 \times 10^{-3}$
$\text{K}^+$	75.52	$7.619 \times 10^{-4}$
$\text{Na}^+$	50.11	$5.193 \times 10^{-4}$
$\text{Li}^+$	38.69	$4.010 \times 10^{-4}$
$\text{OH}^-$	198	$2.050 \times 10^{-3}$
$\text{Cl}^-$	76.34	$7.912 \times 10^{-4}$
$\text{NO}_3^-$	71.44	$7.404 \times 10^{-4}$

### 3.2.3 液接界电位的间接测量和消除

直接测量液接界电位的大小是不可能的,因为没有办法直接测量单电极的电位。尽管这样,我们仍可采用间接的办法测量液接界电位。

(1) 两种具有同种电解质的溶液,浓度不同。

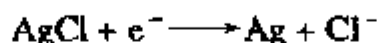
比如  $\text{MCl}(c_1)$  和  $\text{MCl}(c_2)$  之间的界面, 我们可以设计电池:



定义电池的电位  $\varphi_{\text{cell}}$  为右边电极相对于左边电极的电位, 则

$$\varphi_{\text{cell}} = \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_j$$

式中  $\varphi_1, \varphi_2$  可以由半电池反应



根据 Nernst 方程计算:

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a$$

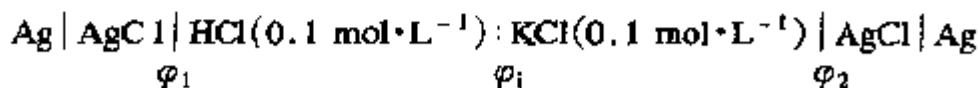
式中  $a$  为氯离子的活度。这样

$$\varphi_{\text{cell}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} + \varphi_j \quad (3.2.10)$$

在稀溶液中,  $\text{Cl}^-$  的活度系数可以根据  $a = \gamma_{\pm} c$  计算, 其中  $\gamma_{\pm}$  为电解液的平均离子活度系数, 可以精确测量。因此根据 (3.2.10) 式, 通过电池的电动势就可以得到液接界电位  $\varphi_j$ 。

(2) 具有相同浓度并且有一种相同阴离子的一价电解质溶液

比如  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$  溶液接触, 这时可设计如下电池:



此时因  $\varphi_1 = \varphi_2$ , 所以  $\varphi_{\text{cell}} = \varphi_j$ 。

$\varphi_j$  的实验测量结果(见表 3.4)表明, 用公式 (3.2.9) 式计算的液接界电位值与实验值符合程度是令人满意的。

表 3.4 液接界电位计算值与测量值的比较

液 接 界	浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c_1 = c_2$	$\varphi_j / \text{mV}$	
		实验值	计算值
$\text{HCl}(c_1) - \text{KCl}(c_2)$	0.1	26.8	28.5
$\text{HCl}(c_1) - \text{KCl}(c_2)$	0.01	25.7	27.5
$\text{HCl}(c_1) - \text{NaCl}(c_2)$	0.1	33.1	33.4
$\text{HCl}(c_1) - \text{NaOH}(c_2)$	0.01	33.1	32.0
$\text{HCl}(c_1) - \text{LiCl}(c_2)$	0.1	34.9	36.1
$\text{HCl}(c_1) - \text{LiCl}(c_2)$	0.01	33.8	34.6
$\text{NaCl}(c_1) - \text{LiCl}(c_2)$	0.01	8.8	7.6
$\text{KCl}(c_1) - \text{LiCl}(c_2)$	0.01	8.2	7.1

表 3.5 盐桥 KCl 浓度对液接界电位的影响

浓度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\varphi_j / \text{mV}$
0.1	27
0.2	20
0.5	13
1.0	8.4
2.5	3.4
3.5	1.1
4.2(饱和)	< 1

### (3) 液接界电位的消除

工作电极和参比电极之间的液接界电位是电极电位测量误差的一个来源,必须设法消除它。一种常用的消除液接界电位的方法是使用盐桥<sup>[10,11]</sup>。一般使用阳离子和阴离子迁移数大致相等的 KCl 或  $\text{KNO}_3$  的浓溶液制备盐桥,这样可以把液接界电位减少

到 1 mV 左右。比如在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$  溶液之间加上浓度为  $c$  的 KCl 盐桥后,  $\varphi_j$  (用上面(2)中描述的方法测量) 随盐桥 KCl 的浓度的增加而减少 (见表 3.5)。这主要是因为, 当盐桥浓度比两边溶液浓度大得多时, 主要发生盐桥中的  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  向两边溶液扩散, 因  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  迁移数相近, 并且盐桥两端界面上液接界电位符号相反, 所以总的液接界电位可以减到很小。

### 3.3 电极附近的扩散

当电极上进行电化学反应时, 电极表面处离子的浓度就会改变, 比如发生还原反应时, 阳离子被消耗掉, 使得电极表面阳离子浓度降低。这样在电极表面附近溶液中形成浓度梯度, 导致离子的扩散。这种扩散在电极过程动力学中起着非常重要的作用, 有时候它决定着电极反应进行的快慢。前面第 2.3 节在处理电极反应动力学时已提到扩散问题, 为了后面讨论更复杂的电极过程动力学的需要, 本节将进一步分析扩散所遵循的定律。

#### 3.3.1 平板电极一维扩散

为了讨论的方便, 首先从一维扩散问题入手。设位置变量为  $x$ , 时间变量为  $t$ , 浓度和流量密度一般都应为位置和时间的函数, 第  $i$  种物质在位置  $x$  处, 时间  $t$  时的浓度和流量密度用  $c_i(x, t)$  和  $g_i(x, t)$  表示。

扩散的一个基本性质是扩散流量密度与浓度梯度成正比:

$$g(x, t) \propto \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (3.3.1)$$

写成等式为

$$g(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \quad (3.3.2)$$



式中比例系数  $D$  称为扩散系数, 它表示在单位浓度梯度下、单位时间内扩散的质点数, 单位为  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。上式右端取负号是考虑到扩散的方向与浓度梯度的方向相反。(3.3.2)式称为 Fick 第一扩散定律。

现在进一步考虑物质在  $x$  处和  $x + dx$  处的扩散流量密度。从图 3.4 可以看出, 在  $dt$  时间内, 其浓度变化应该等于其流量密度变化除以  $dx$ , 即

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = \frac{g(x, t) - g(x + dx, t)}{dx} \quad (3.3.3)$$

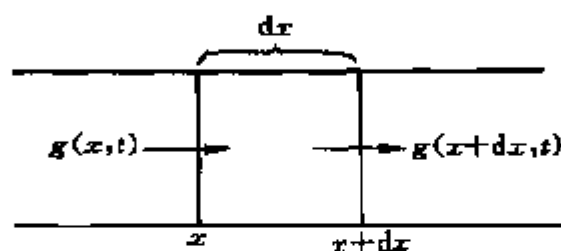


图 3.4 一维扩散位移微元内流量的变化

在  $x + dx$  处的流量密度可以用  $x$  处的流量密度表示成

$$g(x + dx, t) = g(x, t) + \frac{\partial g(x, t)}{\partial x} dx \quad (3.3.4)$$

即

$$\frac{g(x, t) - g(x + dx, t)}{dx} = - \frac{\partial g(x, t)}{\partial x} \quad (3.3.5)$$

将(3.3.5)式代入(3.3.3)式, 并将  $g(x, t)$  用(3.3.2)式代入得

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right] \quad (3.3.6)$$

当扩散系数  $D$  与位置无关时, (3.3.6)式变为

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.3.7)$$

(3.3.6)式或(3.3.7)式称为 Fick 第二扩散定律,一般也称为扩散方程。

### 3.3.2 三维扩散

如图 3.5 所示,令通过点  $P(x, y, z)$  沿  $x$  轴方向的流量密度为  $g_x$ ,它随  $x$  的改变率为  $\frac{\partial g_x}{\partial x}$ ,从  $P$  到  $ABCD$  截面的距离为  $dx$ ,那么通过  $ABCD$  和  $A'B'C'D'$  面的流量密度则分别为  $g_x - \frac{\partial g_x}{\partial x} dx$  和  $g_x + \frac{\partial g_x}{\partial x} dx$ ,因此从  $ABCD$  面进入体积元的流量为

$$(2dy)(2dz) \left[ g_x - \frac{\partial g_x}{\partial x} dx \right]$$

从  $A'B'C'D'$  面流出体积元的流量为

$$(2dy)(2dz) \left[ g_x + \frac{\partial g_x}{\partial x} dx \right]$$

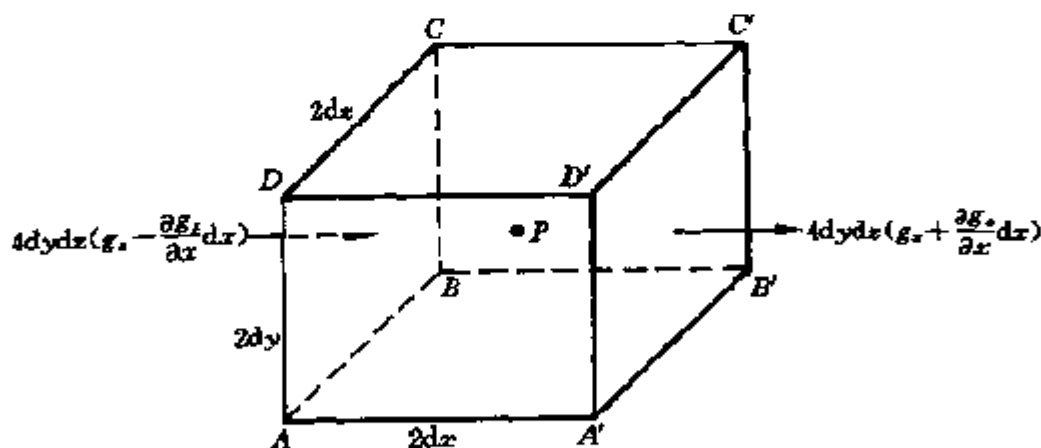


图 3.5 三维扩散单元

因此,在  $dt$  时间内,这个扩散物质在体积单元中  $x$  轴方向上的改变量应为

$$(2dy)(2dz)\left\{\left[g_x - \frac{\partial g_x}{\partial x}dx\right] - \left[g_x + \frac{\partial g_x}{\partial x}dx\right]\right\} = -8dxdydz \frac{\partial g_x}{\partial x}$$

如果考虑到沿  $y$  轴和  $z$  轴的扩散,则在  $dt$  时间内这一体积单元中扩散物质的总改变量应为

$$-8dxdydz\left(\frac{\partial g_x}{\partial x} + \frac{\partial g_y}{\partial y} + \frac{\partial g_z}{\partial z}\right)$$

将上面的量除以体积单元的体积  $8dxdydz$  即为浓度在  $dt$  时间内的改变量:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(\frac{\partial g_x}{\partial x} + \frac{\partial g_y}{\partial y} + \frac{\partial g_z}{\partial z}\right) \quad (3.3.8)$$

将 Fick 第一扩散定律代入上式,并假定扩散系数  $D$  为常数,得

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2}\right) \quad (3.3.9)$$

(3.3.9)式为长方体扩散的扩散方程。又因为

$$\frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_z}{\partial z^2} = \nabla^2 c$$

因此,更一般地,三维扩散的扩散方程可表示为

$$\frac{\partial c(X, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(X, t) \quad (3.3.10)$$

式中  $X$  为位移向量,  $X = (x, y, z)$ ;  $\nabla^2$  为求两阶偏导数的 Laplace 算符。表 3.6 给出了电化学上常用的几种不同几何形状电极的 Laplace 算符的形式。

表 3.6 不同几何形状电极的 Laplace 算符

电极形状	类 型	位移变量	Laplace 算符
平板电极	一维直线	$x$	$\frac{d^2}{dx^2}$
长方体形电极	三维直角坐标	$x, y, z$	$\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$
悬汞电极	球	$r$	$\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr}$
金属棒电极	圆柱	$r$	$\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr}$

对于无限大平板电极,半无限介质中的扩散,浓度只沿  $x$  轴方向改变,在  $y$  轴和  $z$  轴方向上均无变化,这时(3.3.9)式就蜕变为二维扩散的(3.3.7)式。在这种情况下,我们可以把电极表面处的扩散流量密度  $g(0, t)$  与反应电流  $i$  关联起来,即

$$g(0, t) = \frac{i}{nFA} \quad (3.3.11)$$

一般取还原电流  $i_c$  为正,因而有

$$\frac{i_c}{nFA} = -g_{Ox}(0, t) = D_{Ox} \frac{\partial c_{Ox}(0, t)}{\partial x} \quad (3.3.12)$$

$$\frac{i_a}{nFA} = g_{Rd}(0, t) = -D_{Rd} \frac{\partial c_{Rd}(0, t)}{\partial x} \quad (3.3.13)$$

### 3.3.3 稳态扩散和非稳态扩散

当电极反应开始以后,在某种控制条件下经过一定时间,参加电极反应而消失的离子数等于扩散到电极表面的离子数,电极表面附近溶液中某一点的离子浓度不再随时间而变,这时所达到的扩散状态称为稳态扩散。必须明确,稳态扩散状态与溶液的平衡状态绝对不能混淆,在稳态扩散状态下,浓度梯度依然存在,溶液是处在非平衡状态。

溶液中离子的扩散在达到稳定状态之前,电极附近溶液中某点处的离子浓度不仅是位置的函数,而且随时间而变化,这时的扩散状态为非稳态扩散,有时也称为暂态扩散过程。前面讨论的扩散方程就是对非稳态扩散情况的。其实稳态扩散只是非稳态扩散的一个特例和极限,稳态扩散的性质也可以从扩散方程导出。

对于平板电极的一维扩散,在稳态扩散条件下

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

代入扩散方程(3.3.7)式得

$$\frac{dc}{dx} = \text{常数}$$

设扩散层厚度为  $d$  ( $d$  以外的溶液由于对流或搅拌,浓度保持恒定。 $d$  一般为  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{cm}$ ), 溶液本体中的浓度为  $c^b$ , 电极表面处的浓度为  $c^s$ , 则

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c^b - c^s}{d}$$

代入(3.3.12)式得稳态扩散电流为

$$\frac{i}{nFA} = D \frac{c^b - c^s}{d}$$

这就是 2.3.2 节中引用的(2.3.6)式。

本节是讨论电极表面附近的扩散,那么“电极表面附近”指的是什么几何范围呢? 在引出扩散层厚度  $d$  之后,可以回答这个问题。如图 3.6 所示,  $x_1$  为双电层的分散层的界限,数值大致为  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{cm}$  之间;  $x_2$  为扩散层的界限,  $x_2 - x_1 = d$ 。所谓“电极表面附近”指的就是在  $x_2$  以内的区域,厚度大致为  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{cm}$ 。

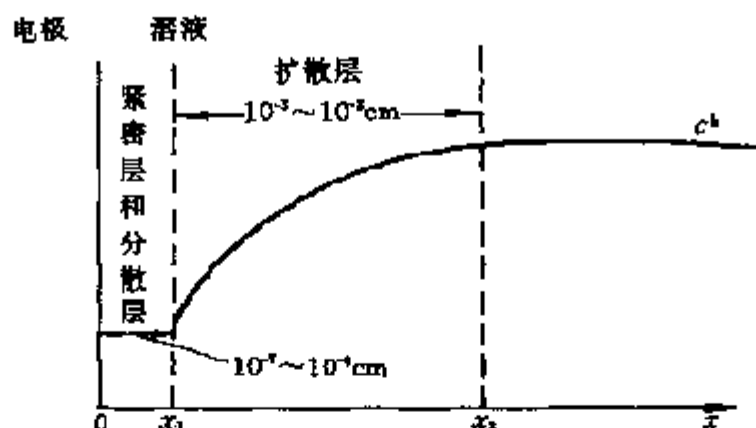


图 3.6 电极表面扩散层的结构

### 3.4 非稳态扩散方程的求解

#### 3.4.1 平板电极一维扩散

根据 Fick 第二扩散定律, 平板电极一维扩散的扩散方程为

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.4.1)$$

初始条件:

$$t = 0, c(x, 0) = c^b \quad (3.4.2)$$

式中  $c^b$  为初始浓度, 也是溶液本体中的离子浓度。考虑到扩散层外的溶液浓度为本体浓度, 可以得到一个边界条件:

$$t > 0, x \rightarrow \infty \quad c(x, t) = c^b \quad (3.4.3)$$

另一个边界条件由具体实验条件决定。

(1) 用 Laplace 变换法求解

根据 3.1.1 节的 Laplace 变换性质, 对 (3.4.1) 式两边进行 Laplace 变换得

$$p \bar{c}(x, p) - c(x, 0) = D \frac{d^2 \bar{c}(x, p)}{dx^2} \quad (3.4.4)$$

将初始条件代入,并整理得

$$\frac{d^2 \bar{c}(x, p)}{dx^2} - \frac{p}{D} \bar{c}(x, p) + \frac{c^b}{D} = 0 \quad (3.4.5)$$

这是一个象函数 $\bar{c}(x, p)$ 的两阶线性常微分方程,其通解为

$$\bar{c}(x, p) = \frac{c^b}{p} + A e^{-\lambda x} + B e^{\lambda x} \quad (3.4.6)$$

式中  $\lambda = \sqrt{p/D}$ ,  $A$  和  $B$  为待定常数。

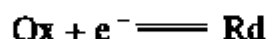
将边界条件(3.4.3)式作 Laplace 变换得

$$\bar{c}(x, p) = \frac{c^b}{p}$$

因此,(3.4.6)式中的  $B$  必为零,这样

$$\bar{c}(x, p) = \frac{c^b}{p} + A e^{-\lambda x} \quad (3.4.7)$$

待定常数  $A$  由另一边界条件确定。比如当电极反应



交换电流很大时,在电极反应进行中,电极表面处的离子浓度为零(即所有扩散到电极表面的正离子立即被还原),这时边界条件为

$$t > 0, c_{\text{Ox}}(0, t) = 0 \quad (3.4.8)$$

作 Laplace 变换

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(0, p) = 0 \quad (3.4.9)$$

将  $x=0$  代入(3.4.7)式,并结合(3.4.9)式得

$$A = -\frac{c^b}{p} \quad (3.4.10)$$

由此,将上式代入(3.4.7)式得

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c^b}{p} - \frac{c^b}{p} e^{-\lambda x} \quad (3.4.11)$$

再作 Laplace 逆变换得

$$c_{Ox}(x, t) = c^b - c^b \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.4.12)$$

## (2) 浓度分布图

式(3.4.12)表明,浓度  $c_{Ox}(x, t)$  随距离和时间的变化符合误差函数关系。(3.4.12)式稍作变换得

$$\frac{c_{Ox}(x, t)}{c^b} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.4.13)$$

根据上式,如果已知扩散系数  $D$ ,就可以计算在不同时间  $t$  的浓度分布图(见图 3.7)。

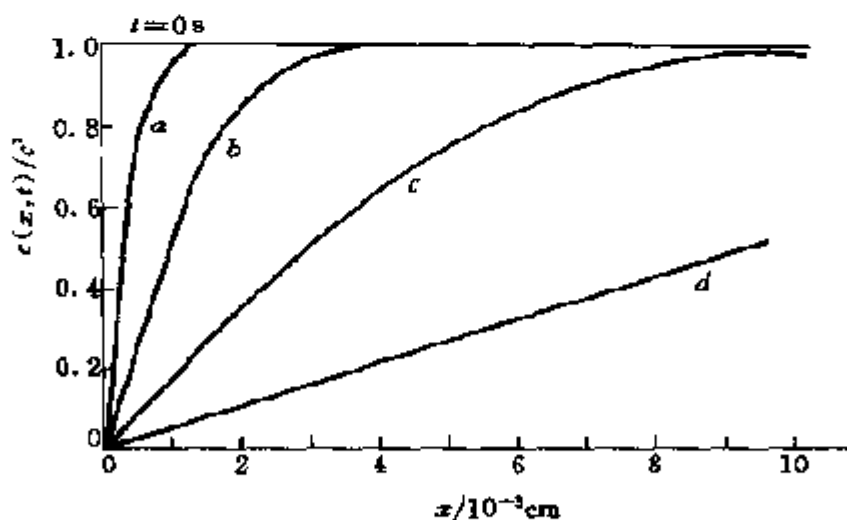


图 3.7 扩散层浓度分布图  $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
时间:  $a = 0.01 \text{ s}$ ;  $b = 0.1 \text{ s}$ ;  $c = 1 \text{ s}$ ;  $d = 10 \text{ s}$



### 3.4.2 球形电极附近的扩散

由(3.3.10)式和表 3.6 知,球形电极的扩散方程为

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] \quad (3.4.14)$$

令  $u(r,t) = rc(r,t)$  (3.4.15)

即:  $c(r,t) = \frac{1}{r} u(r,t)$  (3.4.16)

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial u(r,t)}{\partial t} \quad (3.4.17)$$

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial u(r,t)}{\partial r} - \frac{u(r,t)}{r^2} \quad (3.4.18)$$

$$\frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 u(r,t)}{\partial r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u(r,t)}{\partial r} + \frac{2u(r,t)}{r^3} \quad (3.4.19)$$

将(3.4.17)式,(3.4.18)式,(3.4.19)式分别代入(3.4.14)式得

$$\frac{\partial u(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(r,t)}{\partial r^2} \quad (3.4.20)$$

由此可见(3.4.20)式和平板电极的一维扩散有相同的形式,因而可以采用同样的 Laplace 变换法求解。具体求解过程将在后面控制电位或控制电流方法中讨论。

### 3.4.3 圆柱形电极内部的扩散

这里考虑恒电流条件下的扩散。假定圆柱形电极的半径为  $a$ ,并假定其长度足够长,从而可以只考虑径向扩散,这时扩散方程为

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right] \quad (3.4.21)$$

初始条件:  $t = 0, c(r, 0) = c_0$  (3.4.22)

由于这里研究的是恒电流条件, 所以将关于浓度的扩散方程转换成关于流量的扩散方程更为合适。流量  $g$  与电流、浓度的关系是

$$g = \frac{i}{nFA} = D \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \quad (3.4.23)$$

将(3.4.21)式两端对  $r$  求导, 可转换成流量的扩散方程

$$\frac{\partial g(r, t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 g(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial g(r, t)}{\partial r} - \frac{g(r, t)}{r^2} \right] \quad (3.4.24)$$

初始条件:  $t = 0, g(r, 0) = 0$  (3.4.25)

边界条件:  $t > 0, g(0, t) = 0$  (3.4.26)

$$g(a, t) = g_0 \quad (3.4.27)$$

由边界条件(3.4.27)式可见, (3.4.24)式是非齐次边界条件的微分方程, 为了转换成齐次边界条件, 令

$$g(r, t) = U(r, t) + V(r, t) = U(r, t) + \frac{g_0}{a}r \quad (3.4.28)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial g(r, t)}{\partial t} &= \frac{\partial U(r, t)}{\partial t}; & \frac{\partial g(r, t)}{\partial r} &= \frac{\partial U(r, t)}{\partial r} + \frac{g_0}{a}; \\ \frac{\partial^2 g(r, t)}{\partial r^2} &= \frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial r^2} \end{aligned}$$

把以上各式代入(3.4.24)式得

$$\frac{\partial U(r, t)}{\partial t} = D \left[ \frac{\partial^2 U(r, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U(r, t)}{\partial r} - \frac{U(r, t)}{r^2} \right] \quad (3.4.29)$$

$$t = 0, U(r, 0) = -\frac{g_0}{a}r \quad (3.4.30)$$

$$t > 0, U(0, t) = 0 \quad (3.4.31)$$

$$U(a, t) = 0 \quad (3.4.32)$$

下面用分离变量法求解偏微分方程(3.4.29)式,令

$$U(r, t) = R(r)T(t) \quad (3.4.33)$$

将其代入(3.4.29)式,并整理得

$$\frac{1}{DT(t)} \cdot \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{R(r)} \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{1}{R(r)r} \cdot \frac{dR(r)}{dr} - \frac{1}{r^2}$$

上式左边只是  $t$  的函数,右边只是  $r$  的函数,因此左右边必等于同一常数。若令此常数等于  $-\lambda^2$ ,则有

$$\frac{dT(t)}{dt} + \lambda^2 DT(t) = 0 \quad (3.4.34)$$

$$\frac{1}{R(r)} \cdot \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{1}{R(r)r} \cdot \frac{dR(r)}{dr} - \frac{1}{r^2} = -\lambda^2 \quad (3.4.35)$$

微分方程(3.4.34)式的解为

$$T(t) = A \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3.4.36)$$

将(3.4.35)式两边同乘以  $r^2 R(r)$ ,并整理得

$$r^2 \frac{d^2 R(r)}{dr^2} + r \frac{dR(r)}{dr} + (\lambda^2 r^2 - 1) R(r) = 0 \quad (3.4.37)$$

此为一阶 Bessel 方程,根据(3.1.3)节的讨论,其通解为

$$R(r) = A' J_1(\lambda r) + B' Y_1(\lambda r)$$

因  $r \rightarrow 0$  时  $R(0)$  为有限值,但当  $r \rightarrow 0$  时  $Y_1(0)$  为无限,所以  $B'$  为零,这样

$$U(r, t) = R(r)T(t) = A J_1(\lambda r) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (3.4.38)$$

式中  $A = A'A'$ ,根据边界条件  $U(a, t) = 0$ ,代入(3.4.38)式,因为  $\exp(-\lambda^2 Dt) \neq 0$  所以

$$J_1(\lambda a) = 0 \quad (3.4.39)$$

这是一个关于  $\lambda$  的方程, 根据 Bessel 函数的性质, 它有无限多个根, 设这样根是  $x_j$ , 则

$$\lambda_i = x_i/a$$

$$U(r, t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} Dt\right) \quad (3.4.40)$$

下面确定  $A_i$  的值, 根据初始条件(3.4.30)式, 用  $t=0$  代入上式得

$$-\frac{g_0}{a} r = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right)$$

两端同乘以  $r J_1\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr$ , 并对  $r$  从 0 到  $a$  积分

$$\int_0^a -\frac{g_0}{a} r J_1\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr = \int_0^a \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) r J_1\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr \quad (3.4.41)$$

根据 Bessel 函数本征函数的正交性, 上式右端等于

$$A_j \int_0^a r J_1^2\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr$$

因为

$$\int_0^a -\frac{g_0}{a} r J_1\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr = -\frac{g_0}{a} \int_0^a r^2 J_1\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr = -g_0 \frac{a^2}{x_j} J_2(x_j)$$

$$\int_0^a r J_1^2\left(\frac{x_j}{a} r\right) dr = \frac{a^2}{2} \left\{ [J_1(x_j)]^2 + \left(1 + \frac{1}{x_j^2}\right) J_1^2(x_j) \right\}$$

所以

$$A_j = \frac{-\frac{g_0 a^2}{x_j} J_2(x_j)}{\frac{a^2}{2} \left\{ [J_1(x_j)]^2 + \left(1 + \frac{1}{x_j^2}\right) J_1^2(x_j) \right\}} \quad (3.4.42)$$

这样,根据(3.4.28)式和(3.4.40)式有

$$g(r, t) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} D t\right) + \frac{g_0}{a} r \quad (3.4.43)$$

再根据流量与浓度的关系(3.4.23)式由流量求浓度

$$\begin{aligned} dc(r, t) &= \frac{1}{D} g(r, t) dr \\ c(r, t) &= \frac{1}{D} \int_0^r g(r, t) dr + \varphi(t) \\ &= \frac{1}{D} \int_0^r \left\{ \frac{g_0}{a} r + \sum_{i=0}^{\infty} A_i J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} D t\right) \right\} dr + \varphi(t) \\ &= \frac{1}{D} \left\{ \frac{g_0}{2a} r^2 + \sum_{i=0}^{\infty} A_i \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} D t\right) \int_0^r J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) dr \right\} + \varphi(t) \end{aligned} \quad (3.4.44)$$

下面求  $\varphi(t)$ , 根据物质守恒, 进入电极内的粒子量应等于电极内粒子的积累, 即

$$2\pi a h \int_0^t g_0 dt = \int_0^t [c(r, t) - c_0] 2\pi r h dr \quad (3.4.45)$$

式中  $h$  为圆柱形电极的长度, 消去  $2\pi h$  得

$$a g_0 t = \int_0^a [c(r, t) - c_0] r dr \quad (3.4.46)$$

将(3.4.44)式代入上式, 并积分得

$$\begin{aligned} a g_0 t &= \frac{g_0 a^3}{8D} + \sum_{i=1}^{\infty} A_i S_i(x_i) \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} D t\right) - \frac{1}{2} c_0 a^2 + \frac{1}{2} \varphi(t) a^2 \\ \varphi(t) &= c_0 + \frac{2 g_0 t}{a} - \frac{g_0 a}{4D} - \frac{2}{a^2} \sum_{i=1}^{\infty} A_i S_i(x_i) \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} D t\right) \end{aligned} \quad (3.4.47)$$

式中

$$S_i(x_i) = \int_0^a r \int_0^r J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) dr dr \quad (3.4.48)$$

### 3.5 旋转圆盘电极的稳态扩散

前面 3.3.3 节中曾经讨论了稳态扩散问题。其实,对于平板电极,只有电解液中存在自然的或人工搅拌产生的对流作用,才有可能实现电极/电解液界面的稳态质传递。旋转圆盘电极是实现这种稳态扩散的一个典型体系。

#### 3.5.1 旋转圆盘电极的流体动力学

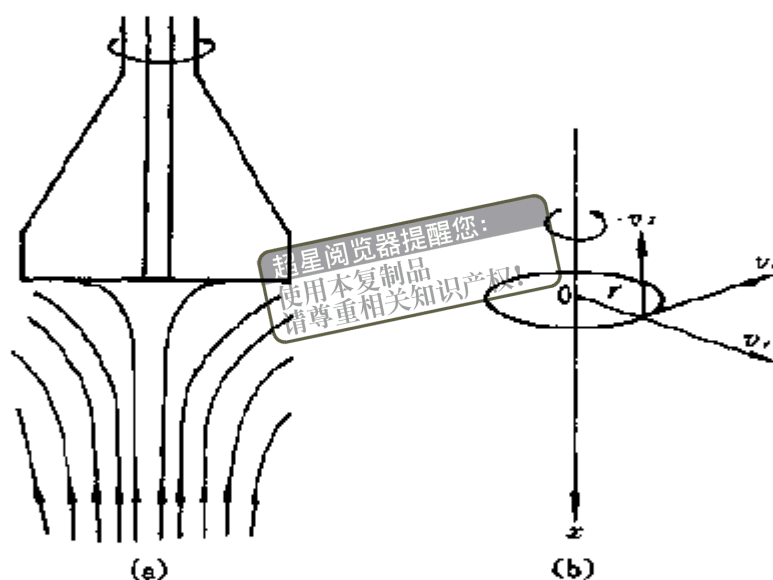


图 3.8 旋转圆盘电极

(a) 工作示意图;(b) 圆柱坐标系表示

图 3.8(a)是旋转圆盘电极工作时的示意图。圆盘形工作电极位于旋转电极下部的中央。当电极旋转时,其表面附近的薄层溶液将随电极一起转动,并受离心力作用被抛出,同时电极下部的溶液将流向电极进行补充。如果采用图 3.8(b)的圆柱形坐标系,当圆盘电极的半径比流动层厚度大得多,并且电极表面只存在层流不存在湍流时,电极附近溶液在  $x$ ,  $r$  和  $\phi$  方向上的流速  $v_x$ ,  $v_r$ ,

$v_\varphi$  可以分别表示为

$$v_x = -\sqrt{\omega\nu} \left[ a \left( \frac{x}{x_H} \right)^2 - \frac{1}{3} \left( \frac{x}{x_H} \right)^3 + \frac{1}{6} b \left( \frac{x}{x_H} \right)^4 + \cdots \right] \quad (3.5.1)$$

$$v_r = \omega r \left[ a \left( \frac{x}{x_H} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{x}{x_H} \right)^2 + \frac{1}{3} b \left( \frac{x}{x_H} \right)^3 + \cdots \right] \quad (3.5.2)$$

$$v_\varphi = \omega r \left[ 1 - b \left( \frac{x}{x_H} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{x}{x_H} \right)^3 + \cdots \right] \quad (3.5.3)$$

式中,  $\omega$  为电极旋转的角速度;  $\nu = \eta/d$ ,  $\eta$  为溶液的黏度,  $d$  为溶液密度,  $\nu$  的单位与扩散系数相同;  $x_H = \sqrt{\nu/\omega}$ ;  $a, b$  为常数,  $a = 0.510, b = 0.616, v_x$  为负是因为溶液流向电极的缘故。

$v_x$  随  $\frac{x}{x_H}$  的增加而增大,  $v_x(\infty) = -0.884(\omega\nu)$ 。当  $x = 3.6x_H$  时,  $v_x = 0.8v_x(\infty)$ , 这个  $x$  值取做流动层厚度。在水溶液中,  $\nu = 10^{-6} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 当  $\omega = 250 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 流动层厚度约为 0.23 mm。一般圆盘电极的直径 2 mm 左右, 这时其半径比流动层厚度大得多的条件可以满足, 并且转速越高, 流动层越薄, 条件符合得越好。但是, 如果旋转速度太快, 将会出现湍流的问题。

从(3.5.1)式可以看出,  $v_x$  只与  $x$  有关, 与  $r, \varphi$  无关, 说明在垂直于电极表面方向上, 溶液流向电极的速度是均匀的。另外, 在电极表面, 即  $x=0$  处,  $v_x$  和  $v_r$  都等于零, 只有  $\varphi$  方向的速度分量不为零, 即  $v_\varphi = \omega r$ , 表明在电极表面溶液随电极以角速度  $\omega$  旋转。

### 3.5.2 旋转圆盘电极上的质传递

在旋转圆盘电极实验中, 反应粒子是通过扩散和强迫对流传递到电极表面的, 其质传递方程可以表示为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.5.4)$$

边界条件:  $x \rightarrow \infty, c \rightarrow c^b$  (3.5.5)

(3.5.4)式右端第二项是对流的贡献。由于  $v_x$  与  $r, \varphi$  无关, 所以这里要处理的只是一个一维质传递问题。再利用旋转圆盘电极可以实现稳态质传递的特点, 在稳态下:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = 0$$

从而有  $D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = v_x \frac{\partial c}{\partial x}$  (3.5.6)

考虑到在电极表面附近  $\frac{x}{x_H} < 1$ , 将(3.5.1)式再取近似:

$$v_x \approx -a(\omega\nu)^{1/2} \left( \frac{x}{x_H} \right)^2$$
 (3.5.7)

再定义无量纲变量:

$$u = \left( \frac{a}{D} \right)^{1/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} x$$
 (3.5.8)

这样微分方程(3.5.6)式可以改写为

$$\frac{d^2 c}{du^2} = -u^2 \frac{dc}{du}$$
 (3.5.9)

设  $c' = \frac{dc}{du}, \quad c'_0 = \frac{dc}{du} \Big|_{u=0}$

则  $\frac{dc'}{du} = -u^2 c'$

$$\frac{dc'}{c'} = -u^2 du$$

$$\int_{c'_0}^{c'} \frac{dc'}{c'} = - \int_0^u u^2 du$$

$$\ln \frac{c'}{c'_0} = - \frac{1}{3} u^3$$



即

$$\frac{dc}{du} = \left( \frac{dc}{du} \right)_{u=0} \exp\left( -\frac{u^3}{3} \right) \quad (3.5.10)$$

上式再进行积分,并考虑到边界条件(3.5.5)式得

$$c^b - c(0) = 1.288 \left( \frac{D}{a} \right)^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (3.5.11)$$

当  $x$  很小时,假定  $\left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0}$  可以表示成线性关系

$$\left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c^b - c(0)}{x_D} \quad (3.5.12)$$

式中  $x_D$  为扩散层厚度。把上式代入(3.5.11)式,解出  $x_D$  得

$$x_D = 1.288 \left( \frac{D}{a} \right)^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$$

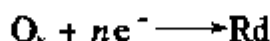
将  $a = 0.510$  代入得

$$x_D = 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad (3.5.13)$$

所以

$$\frac{x_D}{x_H} = 1.61 \left( \frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \quad (3.5.14)$$

现在考虑旋转圆盘电极上的电极反应



氧化剂  $O_x$  在电极表面处的流量可以表示为

$$J_{O_x}(0) = -D_{O_x} \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (3.5.15)$$

把(3.5.12)式代入得

$$J_{O_x}(0) = - \left( \frac{D_{O_x}}{x_D} \right) [c_{O_x}^b - c_{O_x}(0)] \quad (3.5.16)$$

这样

$$i = -nFAJ_{\text{Ox}}(0) = nFA \left( \frac{D_{\text{Ox}}}{x_D} \right) [c_{\text{Ox}}^b - c_{\text{Ox}}(0)] \quad (3.5.17)$$

当电极电位足够负时,  $c_{\text{Ox}}(0) = 0$ , 这时达到极限电流

$$i_l = nFAD_{\text{Ox}}^b/x_D \quad (3.5.18)$$

或者写成

$$i_l = 0.62nFAc_{\text{Ox}}^b D_{\text{Ox}}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (3.5.19)$$

### 参考文献

- [1] 郭敦仁. 数学物理方法. 人民教育出版社, 1965
- [2] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Method, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 1980
- [3] Feldberg S W. *Electroanal Chem*, 1969, 3: 199
- [4] Feldberg S W. In: *Computers in Chemistry and Instrumentation*, Vol 2, *Electrochemistry*, Mattson J S, Mark Jr H B, MacDonald Jr H C, Edited, Marcel Dekker, 1972, Chapt. 7
- [5] Prater K B. *ibid*, Chapt. 8
- [6] Puglisi V J, Bard A J. *J Electrochem Soc*, 1972, 119: 833
- [7] MacInnes D A. *The Principles of Electrochemistry*. Dover Publications, Inc., 1961, p. 231
- [8] Henderson P. *Z Physik Chem*, 1907, 59: 118; 1908, 63: 325
- [9] Lewis G N, Sargent L W. *J Am Chem. Soc*, 1909, 31: 363
- [10] Guggenheim E A. *J Am Chem Soc*, 1930, 52: 1315; *J Phys Chem*, 1930, 36: 1758
- [11] Finkelstein N P, Ventier E T. *Trans Faraday Soc*, 1957, 53: 1618

## 第四章 电位阶跃下的电化学反应

前面几章讨论了电化学体系的结构和基本性质,从本章开始,将对具体的电化学过程进行分析,研究这些过程中的基本现象和规律性。同时假定在所研究的电化学体系中,电极的尺寸与整个电解液相比是很小的,这样当进行电化学反应时,电解液中的本体浓度可以保持不变。

### 4.1 平板电极上的电位阶跃

图 4.1 是一个普通的三电极电解池,WE 是工作电极(或指示电极),CE 是对电极(或辅助电极),RE 是参比电极。在本节的讨论中,假定 WE 为一个小的平板电极。

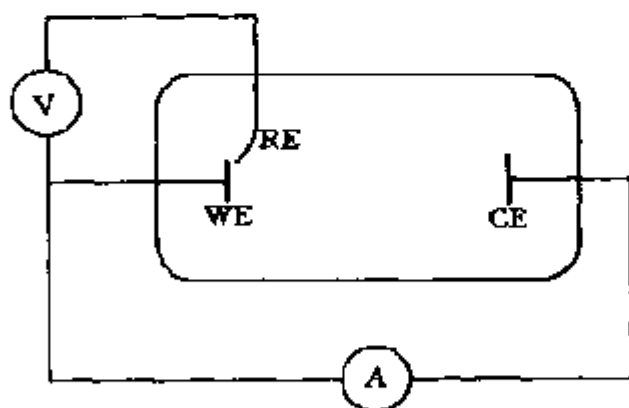
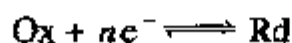


图 4.1 三电极电解池示意图

#### 4.1.1 阶跃至扩散控制电位

对于一种电化学活性物质的还原



如果在电位  $\varphi_1$  时不发生还原反应,当电位阶跃至较负的电位  $\varphi_2$  时,发生非常迅速的还原反应,以致于扩散到电极表面的这种被还原物质立即反应,使得电极表面的浓度始终为零。这时电位、电流函数如图 4.2 所示。

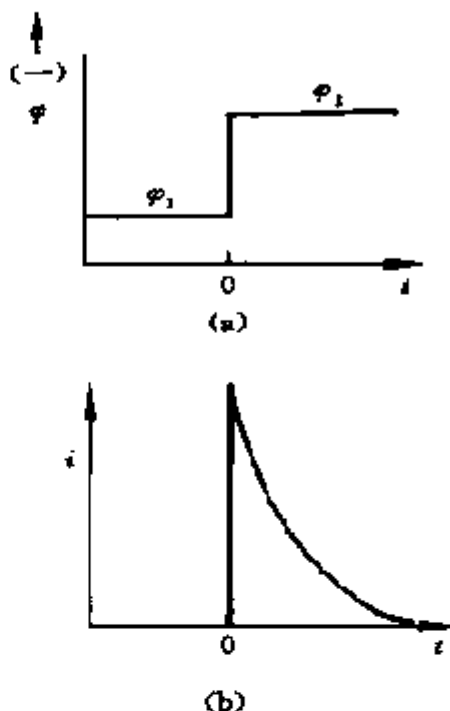


图 4.2 电位阶跃至扩散控制区  
(a) 电位阶跃; (b) 电流响应

以下进行分析这种情况下响应电流与时间的函数关系。

在平板电极一维扩散条件下,根据第三章的讨论,其扩散方程为

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.1.1)$$

初始条件

$$t = 0, c_{\text{Ox}}(x, 0) = c_{\text{Ox}}^b \quad (4.1.2)$$

边界条件

$$t > 0, \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Ox}}(x, t) = c_{\text{Ox}}^b \quad (4.1.3)$$

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = 0 \quad (4.1.4)$$

式中  $c_{\text{Ox}}^b$  为电解液初始浓度, (4.1.4) 式反映了扩散控制条件。

根据 3.4.1 节的讨论,用 Laplace 变换法求解扩散方程 (4.1.1) 式,有

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(x, p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} x\right) \quad (4.1.5)$$

对 (4.1.4) 式进行 Laplace 变换

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(0, p) = 0 \quad (4.1.6)$$

在  $x=0$  处, (4.1.5) 式变为

$$\bar{c}_{Ox}(0, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} + A(p) \quad (4.1.7)$$

比较 (4.1.6) 式和 (4.1.7) 式, 可求得  $A(p)$

$$A(p) = -\frac{c_{Ox}^b}{p}$$

这样

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} - \frac{c_{Ox}^b}{p} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}}x\right) \quad (4.1.8)$$

利用第三章的 (3.3.12) 式

$$\frac{i(t)}{nFA} = D_{Ox} \left[ \frac{\partial c_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (4.1.9)$$

作 Laplace 变换

$$\frac{\bar{i}(p)}{nFA} = D_{Ox} \left[ \frac{\partial \bar{c}_{Ox}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (4.1.10)$$

将 (4.1.8) 式对  $x$  求导

$$\frac{\partial \bar{c}_{Ox}(x, p)}{\partial x} = \frac{c_{Ox}^b}{p} \sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}}x\right)$$

所以

$$\left[ \frac{\partial \bar{c}_{Ox}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{c_{Ox}^b}{\sqrt{pD_{Ox}}}$$

代入 (4.1.10) 式得

$$\bar{i}(p) = \frac{nFA \sqrt{D_{Ox}} c_{Ox}^b}{\sqrt{p}} \quad (4.1.11)$$

上式作反 Laplace 变换得

$$i(t) = \frac{nFA \sqrt{D_{Ox}} c_{Ox}^b}{\sqrt{\pi t}} \quad (4.1.12)$$

由于这是在极限扩散条件下导出的,因此这时的电流又称为扩散控制电流,用  $i_d(t)$  表示,即

$$i_d(t) = \frac{nFA \sqrt{D_{Ox}} c_{Ox}^b}{\sqrt{\pi t}} \quad (4.1.13)$$

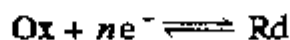
此式称为 Cottrell 方程<sup>[1]</sup>,它是计时安培法(chronoamperometry)中的基本公式。在已知浓度的情况下可用于求扩散系数;如果已知扩散系数则可用于求溶液的浓度。将(4.1.8)式作反 Laplace 变换可得浓度函数关系式:

$$c_{Ox}(x, t) = c_{Ox}^b \left\{ 1 - \operatorname{erfc} \left[ \frac{x}{2 \sqrt{D_{Ox} t}} \right] \right\} \quad (4.1.14)$$

#### 4.1.2 可逆电化学反应下的电位阶跃<sup>[4]</sup>

上一节讨论的是当电位阶跃至很负时的情况,如果阶跃电位不是很负,电极上的反应动力学将和溶液中电活性物质的扩散同时起作用,本节及后面两节将分别就电极反应可逆、准可逆、不可逆几种情况进行讨论。

设电位阶跃后,工作电极上起可逆的氧化还原反应:



这时根据 2.2.4 节的讨论有

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox}(0, t)}{c_{Rd}(0, t)} \quad (4.1.15)$$

对于氧化剂  $Ox$  和还原剂  $Rd$ ,分别有下列扩散方程:

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.1.16)$$

$$\frac{\partial c_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Rd}} \frac{\partial^2 c_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.1.17)$$

初始条件:  $t=0$  时

$$c_{\text{Ox}}(x, 0) = c_{\text{Ox}}^b \quad (4.1.18)$$

$$c_{\text{Rd}}(x, 0) = 0 \quad (4.1.19)$$

边界条件:  $t > 0$  时

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Ox}}(x, t) = c_{\text{Ox}}^b \quad (4.1.20)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Rd}}(x, t) = 0 \quad (4.1.21)$$

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_{\text{Rd}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (4.1.22)$$

(4.1.19) 式意味着在反应开始时溶液中没有还原剂; (4.1.22) 式表示在电极表面处被还原的氧化剂和反应中生成的还原剂之间的流量平衡。令

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}(0, t)} = \theta \quad (4.1.23)$$

由(4.1.15)式得

$$\theta = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi^{\ominus'}) \right] \quad (4.1.24)$$

在阶跃电位条件下,  $\varphi$  为控制的给定电位, 因而  $\theta$  为一常数。根据 3.4.1 节叙述的 Laplace 变换法求解扩散方程(4.1.16)式和(4.1.17)式得

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(x, p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + A(p) \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} x \right) \quad (4.1.25)$$

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(x, p) = A'(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} x\right) \quad (4.1.26)$$

上两式分别对  $x$  求导, 并取  $x=0$  处的值

$$\left[\frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(x, p)}{\partial x}\right]_{x=0} = -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} A(p) \quad (4.1.27)$$

$$\left[\frac{\partial \bar{c}_{\text{Rd}}(x, p)}{\partial x}\right]_{x=0} = -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} A'(p) \quad (4.1.28)$$

对(4.1.22)式作 Laplace 变换, 然后将(4.1.27)式和(4.1.28)式代入得

$$D_{\text{Ox}} \left[ -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} A(p) \right] + D_{\text{Rd}} \left[ -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} A'(p) \right] = 0$$

$$A'(p) = -\xi A(p) \quad (4.1.29)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Rd}}}} \quad (4.1.30)$$

这样(4.1.26)式可写为

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(x, p) = -\xi A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} x\right) \quad (4.1.31)$$

由(4.1.25)式, (4.1.31)式有

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(0, p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + A(p) \quad (4.1.32)$$

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(0, p) = -\xi A(p) \quad (4.1.33)$$

将(4.1.23)式变换为

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = \theta c_{\text{Rd}}(0, t)$$

作 Laplace 变换, 并考虑到阶跃电位条件下  $\theta$  为常数, 得



$$\bar{c}_{\text{Ox}}(0, p) = \theta \bar{c}_{\text{Red}}(0, p) \quad (4.1.34)$$

将(4.1.32)式和(4.1.33)式代入(4.1.34)式得

$$\frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + A(p) = -\theta \xi A(p)$$

因而

$$A(p) = -\frac{c_{\text{Ox}}^b}{p(1 + \theta \xi)} \quad (4.1.35)$$

将此  $A(p)$  值代入(4.1.27)式得

$$\left[ \frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p(1 + \theta \xi)} \sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}}$$

进而将此关系式代入(4.1.10)式

$$\frac{\bar{i}(p)}{nFA} = D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\sqrt{D_{\text{Ox}}} c_{\text{Ox}}^b}{\sqrt{p}(1 + \theta \xi)} \quad (4.1.36)$$

对上式作反 Laplace 变换得

$$\frac{i(t)}{nFA} = \frac{\sqrt{D_{\text{Ox}}} c_{\text{Ox}}^b}{(1 + \theta \xi) \sqrt{\pi t}} \quad (4.1.37)$$

$$i(t) = \frac{nFA \sqrt{D_{\text{Ox}}} c_{\text{Ox}}^b}{(1 + \theta \xi) \sqrt{\pi t}} \quad (4.1.38)$$

将(4.1.13)式即 Cottrell 方程代入上式得

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{1 + \theta \xi} \quad (4.1.39)$$

(4.1.39)式是取样电流伏安法(sampled-current voltammetry)的基本公式。在取样电流伏安法中,对同一电极体系做一系列阶跃电位实验,如图4.3(a),电位分别从初始电位  $\varphi_i$  阶跃至不同电

位  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_5$ 。在  $\varphi_1$  仍无电化学反应发生, 在  $\varphi_2, \varphi_3$ , 电极上发生可逆反应, 响应电流为  $i(t)$ 。  $\varphi_4, \varphi_5$  已达到扩散控制电位, 其响应电流为  $i_d(t)$  [见图 4.3(b)]。

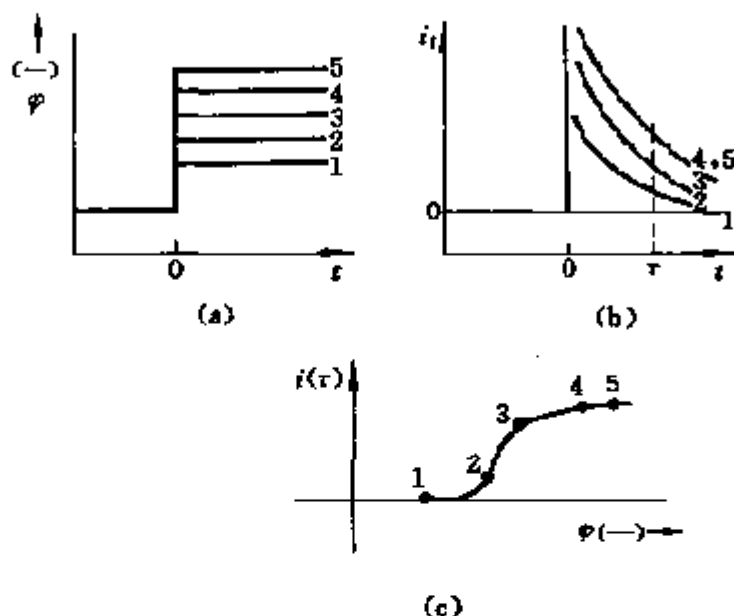


图 4.3 取样电势伏安法

(a) 阶跃电位; (b) 电流响应; (c) 取样电流 - 电位图

在某一时刻  $\tau$ , 根据(4.1.39)式有

$$i(\tau) = \frac{i_d(\tau)}{1 + \theta \xi} \quad (4.1.40)$$

图 4.3(c)反映了  $i(\tau)$  与阶跃电位  $\varphi$  之间的关系。从(4.1.40)式中解出  $\xi \theta$  得

$$\xi \theta = \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad (4.1.41)$$

再将(4.1.24)式和(4.1.30)式代入上式得

$$\sqrt{\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}} \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi - \varphi^{\ominus'})\right] = \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)}$$

取对数,解出  $\varphi$ :

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Rd}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad (4.1.42)$$

显然,当  $i(\tau) = 0.5i_d(\tau)$  时,上式右端最后一项为零,这时的阶跃电位称为半波电位,用  $\varphi_{1/2}$  表示:

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{Ox}}{D_{Rd}} \quad (4.1.43)$$

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad (4.1.44)$$

从(4.1.43)式可以看出,半波电位与  $\varphi^{\ominus'}$  直接相关联。 $\varphi_{1/2}$  是一个实验上容易测量的量,因而常常使用它来表示电化学氧化还原对的性质。下面我们讨论浓度的表达式。

将(4.1.35)式分别代入(4.1.25)式,(4.1.31)式得

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} - \frac{c_{Ox}^b}{p(1 + \theta \xi)} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} x\right) \quad (4.1.45)$$

$$\bar{c}_{Rd}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b \xi}{p(1 + \theta \xi)} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Rd}}} x\right) \quad (4.1.46)$$

对上面两式分别进行反 Laplace 变换,得

$$c_{Ox}(x, t) = c_{Ox}^b - \frac{c_{Ox}^b}{1 + \theta \xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Ox}t}}\right) \quad (4.1.47)$$

$$c_{Rd}(x, t) = \frac{\xi c_{Ox}^b}{1 + \theta \xi} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Rd}t}}\right) \quad (4.1.48)$$

以  $x=0$  代入以上两式,得到表面浓度表达式

$$c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}^b \left(1 - \frac{1}{1 + \theta \xi}\right) \quad (4.1.49)$$

$$c_{\text{Rd}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b \frac{\xi}{1 + \theta \xi} \quad (4.1.50)$$

由(4.1.39)式知

$$\frac{i(t)}{i_d(t)} = \frac{1}{1 + \theta \xi}$$

代入(4.1.49)式, (4.1.50)式得

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b \left[ 1 - \frac{i(t)}{i_d(t)} \right] \quad (4.1.51)$$

$$c_{\text{Rd}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b \xi \frac{i(t)}{i_d(t)} \quad (4.1.52)$$

上两式中的  $i_d(t)$  用(4.1.13)式代入, 并解出  $i(t)$  得

$$i(t) = \frac{nFA \sqrt{D_{\text{Ox}}}}{\sqrt{\pi t}} [c_{\text{Ox}}^b - c_{\text{Ox}}(0, t)] \quad (4.1.53)$$

$$i(t) = \frac{nFA \sqrt{D_{\text{Rd}}}}{\sqrt{\pi t}} c_{\text{Rd}}(0, t) \quad (4.1.54)$$

根据(4.1.51)式, (4.1.52)式, 由图 4.3(b) 中的取样电流曲线, 可以求出任一时刻  $\tau$  的电极表面氧化剂 Ox 和还原剂 Rd 的浓度。

### 4.1.3 准可逆电化学反应的电位阶跃

在准可逆情况下, 电化学反应可以表示为



前一节在导出(4.1.25)式, (4.1.31)式之前, 并未涉及到反应的可逆性, 因此在这里该两式仍然成立

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(x, p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} x\right)$$

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(x, p) = -\xi A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} x\right)$$

在准可逆条件下上一节中的(4.1.15)式边界条件不再成立, 代之的是下列关系:

$$\frac{i(t)}{nFA} = D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f c_{\text{Ox}}(0, t) - k_b c_{\text{Rd}}(0, t) \quad (4.1.56)$$

式中

$$k_f = k^\ominus \exp[-\alpha n f(\varphi - \varphi^{\ominus'})]$$

$$k_b = k^\ominus \exp[(1 - \alpha) n f(\varphi - \varphi^{\ominus'})]$$

在阶跃电位条件下,  $k_f$  和  $k_b$  相对一定的控制电位是常数。对(4.1.56)式进行 Laplace 变换:

$$\frac{\bar{i}(p)}{nFA} = D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f \bar{c}_{\text{Ox}}(0, p) - k_b \bar{c}_{\text{Rd}}(0, p) \quad (4.1.57)$$

将(4.1.25)式, (4.1.31)式, (4.1.27)式代入(4.1.57)式可求得  $A(p)$ , 即

$$A(p) = -\frac{k_f c_{\text{Ox}}^b}{\sqrt{D_{\text{Ox}}} p (H + \sqrt{p})} \quad (4.1.58)$$

$$H \equiv \frac{k_f}{\sqrt{D_{\text{Ox}}}} + \frac{k_b}{\sqrt{D_{\text{Rd}}}} \quad (4.1.59)$$

再将(4.1.58)式代入(4.1.25)式得

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} - \frac{k_f c_{Ox}^b}{\sqrt{D_{Ox}} p (H + \sqrt{p})} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} x\right) \quad (4.1.60)$$

再以此(4.1.60)式代入(4.1.57)式得

$$\bar{i}(p) = \frac{nFAk_f c_{Ox}^b}{\sqrt{p} (H + \sqrt{p})} \quad (4.1.61)$$

接着进行反 Laplace 变换, 则得

$$i(t) = nFAk_f c_{Ox}^b \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H\sqrt{t}) \quad (4.1.62)$$

以上讨论中已假定在电位阶跃前溶液中不存在还原剂 Rd。如果电位阶跃前存在 Rd, 其浓度为  $c_{Rd}^b$ , 则  $i(t)$  的表达式应为

$$i(t) = nFA(k_f c_{Ox}^b - k_b c_{Rd}^b) \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H\sqrt{t}) \quad (4.1.63)$$

如果电位阶跃前溶液中不存在 Rd, 在电位阶跃的开始一瞬间,  $t=0$ , 由(4.1.62)式可得

$$i(0) = nFAk_f c_{Ox}^b$$

为一个有限值。整个  $i(t)$  对  $t$  作图所得曲线如图 4.4 所示。

上面导出的电流表达式中都包含速率常数  $k_f$  和  $k_b$ , 为了了解质传递对响应电流的影响, 利用第二章反应速率常数与交换电流的关系, 可以得到

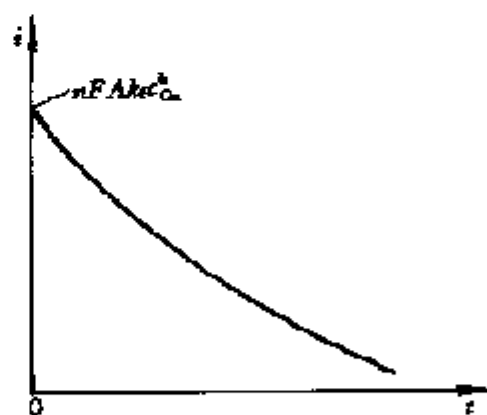


图 4.4 准可逆条件下电位阶跃后的电流衰减

$$k_f c_{Ox}^b - k_b c_{Rd}^b = \frac{i_0}{nFA} \{ \exp(-\alpha n f \eta) - \exp[(1-\alpha) n f \eta] \} \quad (4.1.64)$$

这样(4.1.63)式可以重新写为

$$i(t) = i_0 \{ \exp(-\alpha n f \eta) - \exp[(1-\alpha) n f \eta] \} \exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H \sqrt{t}) \quad (4.1.65)$$

同样, (4.1.59)式可以重新写为

$$H = \frac{i_0}{nFA} \left\{ \frac{\exp(-\alpha n f \eta)}{c_{Ox}^b \sqrt{D_{Ox}}} + \frac{\exp[(1-\alpha) n f \eta]}{c_{Rd}^b \sqrt{D_{Rd}}} \right\} \quad (4.1.66)$$

考查(4.1.65)式, 并与第二章的(2.2.5)式比较可以看出,  $i_0 \{ \exp(-\alpha n f \eta) - \exp[(1-\alpha) n f \eta] \}$  为无质传递效应时的电流, 显然  $\exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H \sqrt{t})$  代表了质传递效应对电流的影响。

(4.1.65)式表达的电流-时间函数关系很复杂, 实际应用相当困难。下面看一下  $t \rightarrow 0$  以及  $\eta$  很小的特殊情况。

根据函数的级数表达式:

$$\begin{aligned} \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) \\ = (1 + x^2 + \frac{x^4}{2!} + \frac{x^6}{3!} + \cdots) \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{5 \cdot 2!} - \cdots \right) \right] \end{aligned}$$

当  $x$  很小时, 忽略高次项, 上式可简化为

$$\exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) \approx 1 - \frac{2x}{\sqrt{\pi}}$$

因此当  $t \rightarrow 0$  时, 有

$$\exp(H^2 t) \operatorname{erfc}(H \sqrt{t}) \approx 1 - \frac{2H\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \quad (4.1.67)$$

这样, 当电位阶跃前溶液中不存在 Rd 时, 上式代入(4.1.62)式得

$$i(t) = nFAk_f c_{Ox}^b \left( 1 - \frac{2H\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (4.1.68)$$

此式表明, 在  $t \rightarrow 0$  的情况下  $i(t)$  与  $\sqrt{t}$  有线性关系, 由线性部分的截距和斜率可以求出速率常数  $k_f$ 。

当电位阶跃前溶液中存在 Rd 时,可将(4.1.67)式代入(4.1.65)式得

$$i(t) = i_0 \{ \exp(-\alpha n f \eta) - \exp[(1-\alpha) n f \eta] \} \left( 1 - \frac{2H\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (4.1.69)$$

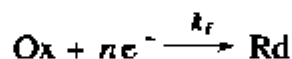
上式表明,  $i(t) - \sqrt{t}$  曲线在电流  $i$  轴上的截距不受质传递的影响,在已知  $\eta$  和  $\alpha$  的情况下,可用于计算交换电流  $i_0$ 。在  $\eta$  很小的情况下,可使(4.1.69)式完全线性化:

$$i(t) = - \frac{nFi_0}{RT} \eta \left( 1 - \frac{2H\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} \right) \quad (4.1.70)$$

此式亦可用于求交换电流值。

#### 4.1.4 完全不可逆电化学反应的电位阶跃

在完全不可逆条件下,电化学反应可表示为



其实上一节讨论的各种关系式中只要令  $k_b = 0$  就适用于完全不可逆电极,当  $k_b = 0$  时,(4.1.59)式变为

$$H = \frac{k_f}{\sqrt{D_{Ox}}} \quad (4.1.71)$$

因而在电位阶跃前溶液中不含 Rd 时电流表达式(4.1.62)成为

$$i(t) = nFAk_f c_{Ox}^0 \exp\left(\frac{k_f^2 t}{D_{Ox}}\right) \operatorname{erfc}\left(k_f \sqrt{\frac{t}{D_{Ox}}}\right) \quad (4.1.72)$$

令  $\lambda = k_f \sqrt{\frac{t}{D_{Ox}}} \quad (4.1.73)$

则



$$i(t) = \frac{nFA \sqrt{D_{Ox}} c_{Ox}^b}{\sqrt{t}} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) \quad (4.1.74)$$

再结合 Cottrell 方程(4.1.13)式有

$$\frac{i(\tau)}{i_d(\tau)} = \sqrt{\pi} \lambda \exp(\lambda^2) \operatorname{erfc}(\lambda) = F_1(\lambda) \quad (4.1.75)$$

式中  $\lambda$  是一个大小与  $\sqrt{t}$  成正比的无量纲量, (4.1.75) 式是一个无量纲关系式。在取样电流伏安法实验中, 对于某一固定时刻  $\tau$  时 (4.1.75) 式反映了  $i(\tau)$  与  $\lambda$  的函数关系。因为  $\lambda$  直接与  $k_t$  相关联, 而  $k_t$  又直接与阶跃电位相关联, 因而 (4.1.75) 式实际上描述的是  $i(\tau)$  与阶跃电位的关系曲线。

利用图 4.5 的曲线, 可以从阶跃电位实验方便地获取不可逆电极反应的动力学参数。比如, 可以在取样电流曲线上取某一时刻  $\tau$ , 测得某一电位阶跃  $\varphi$  下的  $\frac{i(\tau)}{i_d(\tau)}$ , 这就得到一个  $F_1(\lambda)$  值。在图 4.5 上找到对应于这一  $F_1(\lambda)$  和阶跃电位  $\varphi$  的  $\lambda$  值, 根据 (4.1.73) 式为

$$\lambda = k_t \sqrt{\frac{\tau}{D_{Ox}}} \quad (4.1.76)$$

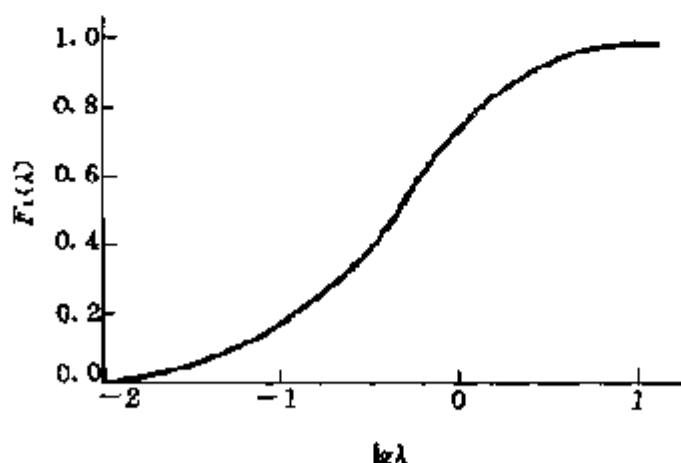


图 4.5 完全不可逆反应取样电流伏安法的电流波形

如果已知  $D_{\text{Ox}}$  就很容易求出  $k_f$ 。如果能用这种方法求出几个不同阶跃电位下的  $k_f$ , 就可以进而求出  $k^\ominus, a_0$  因为:

$$\begin{aligned} k_f &= k^\ominus \exp[-anf(\varphi - \varphi^{\ominus'})] \\ \ln k_f &= \ln k^\ominus - anf(\varphi - \varphi^{\ominus'}) \end{aligned} \quad (4.1.77)$$

将  $\ln k_f$  对  $\varphi - \varphi^{\ominus'}$  作图得一直线, 从截距可求出  $k^\ominus$ , 由斜率可求出  $a_0$ 。

## 4.2 球形电极上的电位阶跃

在电化学研究中, 悬汞电极是球形电极的一个实例。为了处理的方便, 本部分只讨论完全扩散控制和半无限扩散的情况。

在球形电极情况下, 根据 3.3.2 节的讨论, 扩散方程为

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}(r, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \left\{ \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_{\text{Ox}}(r, t)}{\partial r} \right\} \quad (4.2.1)$$

式中  $r$  为离开球形电极中心的径向距离。

初始条件:

$$t = 0, \quad r > r_0, \quad c_{\text{Ox}}(r, 0) = c_{\text{Ox}}^b \quad (4.2.2)$$

在完全扩散控制和半无限扩散条件下, 边界条件为

$$t > 0, \quad \lim_{r \rightarrow \infty} c_{\text{Ox}}(r, t) = c_{\text{Ox}}^b \quad (4.2.3)$$

$$c_{\text{Ox}}(r_0, t) = 0 \quad (4.2.4)$$

式中  $r_0$  为球形电极的半径,  $c_{\text{Ox}}(r_0, t)$  表示电极表面处的浓度。

由 3.4.2 节对球形电极扩散方程的求解已进行过分析, 其中

$$u(r, t) = rc_{\text{Ox}}(r, t) \quad (4.2.5)$$

得到类似平板电极一维扩散的扩散方程(3.4.20)式, 即

超星浏览器提醒您  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

$$\frac{\partial u(r, t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 u(r, t)}{\partial r^2} \quad (4.2.6)$$

初始条件:

$$t=0, \quad u(r, t) = rc_{Ox}^b \quad (4.2.7)$$

用 Laplace 变换法求解方程(4.2.6)式

$$\bar{u}(r, p) = \frac{u(r, 0)}{p} + A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} r\right) + B(p) \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} r\right) \quad (4.2.8)$$

对(4.2.5)式作 Laplace 变换得

$$\bar{c}_{Ox}(r, p) = \frac{1}{r} \bar{u}(r, p) \quad (4.2.9)$$

所以

$$\bar{c}_{Ox}(r, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} + A(p) \frac{1}{r} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} r\right) + B(p) \frac{1}{r} \exp\left(\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} r\right) \quad (4.2.10)$$

考虑到边界条件(4.2.3)式, 由于

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\exp(\sqrt{p/D_{Ox}} r)}{r} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{[\exp(\sqrt{p/D_{Ox}} r)]'}{r'} = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{p/D_{Ox}} \exp(\sqrt{p/D_{Ox}} r)}{1} \rightarrow \infty$$

上式推导中使用了数学中求极值的罗比塔(Lobit)法则。因而必有  $B(p) = 0$ , 这样:

超星浏览器提醒:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

$$\bar{c}_{Ox}(r, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} + A(p) \frac{\exp(-\sqrt{p/D_{Ox}} r)}{r} \quad (4.2.11)$$

将边界条件(4.2.4)式作 Laplace 变换, 有

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(r_0, p) = 0 \quad (4.2.12)$$

将(4.2.12)式代入(4.2.11)式可解出  $A(p)$  为

$$A(p) = -\frac{r_0 c_{\text{Ox}}^b}{p} \exp(\sqrt{p/D_{\text{Ox}}} r_0) \quad (4.2.13)$$

这样, (4.2.11) 成为

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(r, p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} - \frac{r_0 c_{\text{Ox}}^b}{rp} \exp\left[-\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}}(r - r_0)\right] \quad (4.2.14)$$

将(4.2.14)式两边对  $r$  求偏导, 并取  $r = r_0$  的值, 得

$$\left[\frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(r, p)}{\partial r}\right]_{r=r_0} = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{r_0 p} + \frac{c_{\text{Ox}}^b}{\sqrt{p D_{\text{Ox}}}} \quad (4.2.15)$$

又因为

$$\frac{\bar{i}(p)}{nFA} = D_{\text{Ox}} \left[\frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(r, p)}{\partial r}\right]_{r=r_0} \quad (4.2.16)$$

将(4.2.15)式代入上式得

$$\bar{i}(p) = nFA D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b \left( \frac{1}{\sqrt{p D_{\text{Ox}}}} + \frac{1}{r_0 p} \right) \quad (4.2.17)$$

反 Laplace 变换得

$$i(t) = nFA D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b \left( \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} + \frac{1}{r_0} \right) \quad (4.2.18)$$

上式是由扩散控制条件导出的, 因而此时的电流也可以表示为扩散电流  $i_d$ , 即

$$i_d(t) = nFA D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b \left( \frac{1}{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} t}} + \frac{1}{r_0} \right) \quad (4.2.19)$$

比较 Cottrell 方程(4.1.13)式可以看出:

$$i_d(\text{球形扩散}) = i_d(\text{线形扩散}) + \frac{nFAD_{\text{Ox}}c_{\text{Ox}}^b}{r_0} \quad (4.2.20)$$

也就是说,球形扩散电流等于平板电极的线形扩散电流加上一个常数项  $nFAD_{\text{Ox}}c_{\text{Ox}}^b/r_0$ , 对于球形扩散:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} i_d(t) = \frac{nFAD_{\text{Ox}}c_{\text{Ox}}^b}{r_0} \quad (4.2.21)$$

下面进行讨论球形扩散情况下浓度分布的情况。对(4.2.14)式作反 Laplace 变换:

$$c_{\text{Ox}}(r, t) = c_{\text{Ox}}^b \left[ 1 - \frac{r_0}{r} \operatorname{erfc} \left( \frac{r - r_0}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}} \right) \right] \quad (4.2.22)$$

比较平板电极的(4.1.14)式和这里的(4.2.22)式,它们的形式非常相近。因为  $r - r_0$  表示电解液中离开电极表面的距离,相当于(4.1.14)中的  $x$ , 当  $r_0$  很大时,  $r_0/r \rightarrow 1$ , (4.2.22)式趋于与(4.1.14)式相一致。

### 4.3 平板电极上的双电位阶跃<sup>[5,6]</sup>

双电位阶跃的电位变化如图 4.6 所示,设氧化型物质  $\text{Ox}$  在电位  $\varphi^{\ominus'}$  能可逆的还原成还原型物质  $\text{Rd}$ 。初始电位  $\varphi_i$  比  $\varphi^{\ominus'}$  正得多,因而没有电化学还原反应发生。第一步阶跃至电位  $\varphi_r$ , 它比  $\varphi^{\ominus'}$  负得多,所以这时  $\text{Ox}$  还原成  $\text{Rd}$ , 经过一定时间  $\tau$  后,电位作第二次阶跃,跳回到比  $\varphi^{\ominus'}$  正的某一电位  $\varphi_r$  ( $\varphi_r$  也可以等于  $\varphi_i$ ), 这时第一次电位阶跃时生成的  $\text{Rd}$  又会被重新氧化成  $\text{Ox}$ , 这种方法的目的目的是为了研究电极上生成的  $\text{Rd}$  的性质。

双阶跃电位可以表示成下面的函数:

$$\varphi(t) = \varphi_r + S_r(t)(\varphi_r - \varphi_i) \quad (4.3.1)$$

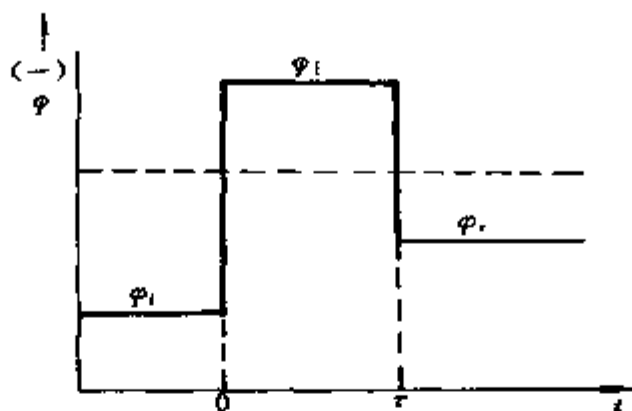


图 4.6 双电位阶跃的电位波形图

式中  $S_r(t)$  称为阶跃函数, 即

$$S_r(t) = \begin{cases} 0 & \text{当 } 0 < t < \tau \\ 1 & t \geq \tau \end{cases} \quad (4.3.2)$$

本节的讨论限于可逆电极反应, 因而电极电位  $\varphi$  与电极表面处的浓度  $c_{\text{Ox}}(0, t)$  与  $c_{\text{Rd}}(0, t)$  之间有 Nernst 关系。

#### 4.3.1 扩散方程的求解

双阶跃电位可以看成是两个电位信号的叠加, 一个是恒定的电位  $\varphi_f (t > 0)$ , 另一个是  $\varphi_r - \varphi_f$ , 它在  $t > \tau$  时叠加在  $\varphi_f$  上 (见图 4.6)。同样, 浓度也可以看作两个信号作用后所得响应的叠加:

$$c_{\text{Ox}}(x, t) = c_{\text{Ox}}^{\text{I}}(x, t) + S_r(t) c_{\text{Ox}}^{\text{II}}(x, t - \tau) \quad (4.3.3)$$

$$c_{\text{Rd}}(x, t) = c_{\text{Rd}}^{\text{I}}(x, t) + S_r(t) c_{\text{Rd}}^{\text{II}}(x, t - \tau) \quad (4.3.4)$$

这一问题的初始条件和边界条件如下:

$$t = 0, \quad c_{\text{Ox}}(x, 0) = c_{\text{Ox}}^b, \quad c_{\text{Rd}}(x, 0) = 0 \quad (4.3.5)$$

超星浏览器提醒您:  
这里假定原来溶液中没有 Rd。  
使用本软件时, 请尊重相关知识产权。

第一步阶跃时的边界条件:

$$t > 0, \quad c_{\text{Ox}}(0, t) = c'_{\text{Ox}}, \quad c_{\text{Rd}}(0, t) = c'_{\text{Rd}} \quad (4.3.6)$$

因假定为可逆反应,故有

$$c'_{\text{Ox}} = \theta' c'_{\text{Red}} \quad (4.3.7)$$

式中

$$\theta' = \exp[ n f (\varphi_t - \varphi^{\ominus'}) ] \quad (4.3.8)$$

第二步阶跃时的边界条件:

$$t > 0, c_{\text{Ox}}(0, t) = c''_{\text{Ox}}, c_{\text{Red}}(0, t) = c''_{\text{Red}} \quad (4.3.9)$$

$$c''_{\text{Ox}} = \theta' c''_{\text{Red}} \quad (4.3.10)$$

$$\theta' = \exp[ n f (\varphi_t - \varphi^{\ominus'}) ] \quad (4.3.11)$$

另外,还存在半无限扩散条件:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Ox}}(x, t) = c^b_{\text{Ox}}, \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Red}}(x, t) = 0 \quad (4.3.12)$$

并存在扩散流量平衡

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_{\text{Red}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Red}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (4.3.13)$$

在第一步阶跃时,问题与 4.1.2 节所处理的完全相同,因此可直接得到

$$\bar{c}_{\text{Ox}}^{\text{I}}(x, p) = \frac{c^b_{\text{Ox}}}{p} - \frac{c^b_{\text{Ox}}}{p(1 + \xi \theta')} \exp \left( - \sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} x \right) \quad (4.3.14)$$

$$\bar{c}_{\text{Red}}^{\text{I}}(x, p) = \frac{\xi c^b_{\text{Ox}}}{p(1 + \xi \theta')} \exp \left( - \sqrt{\frac{p}{D_{\text{Red}}}} x \right) \quad (4.3.15)$$

现在考虑第二阶段的电位阶跃,为了简明起见,令

$$S_{\tau}(t) c_{\text{Ox}}^{\text{I}}(x, t - \tau) = F_{\text{Ox}}(x, t) \quad (4.3.16)$$

$$S_{\tau}(t) c_{\text{Red}}^{\text{II}}(x, t - \tau) = F_{\text{Red}}(x, t) \quad (4.3.17)$$

对  $F_{\text{Ox}}(x, t), F_{\text{Red}}(x, t)$  有扩散方程:

$$\frac{\partial F_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Ox}} \frac{\partial^2 F_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.3.18)$$

$$\frac{\partial F_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial t} = D_{\text{Rd}} \frac{\partial^2 F_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.3.19)$$

初始条件为

$$t = 0, \quad F_{\text{Ox}}(x, 0) = 0, \quad F_{\text{Rd}}(x, 0) = 0 \quad (4.3.20)$$

电位阶跃时边界条件为

$$\begin{aligned} t > 0 \text{ 时, } F_{\text{Ox}}(0, t) &= S_r(t)(c''_{\text{Ox}} - c'_{\text{Ox}}) \\ F_{\text{Rd}}(0, t) &= S_r(t)(c''_{\text{Rd}} - c'_{\text{Rd}}) \end{aligned} \quad (4.3.21)$$

根据(4.3.12)式

$$\lim_{x \rightarrow \infty} F_{\text{Ox}}(x, t) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} F_{\text{Rd}}(x, t) = 0 \quad (4.3.22)$$

再根据流量平衡

$$\begin{aligned} D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}^{\text{I}}(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial F_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \\ = - D_{\text{Rd}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Rd}}^{\text{I}}(x, t)}{\partial x} + \frac{\partial F_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \end{aligned} \quad (4.3.23)$$

第一次阶跃时的流量平衡

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}^{\text{I}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = - D_{\text{Rd}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Rd}}^{\text{I}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0}$$

因而可得

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial F_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = - D_{\text{Rd}} \left[ \frac{\partial F_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (4.3.24)$$

用 Laplace 变换法求解扩散方程(4.3.18)式和(4.3.19)式,并考虑到初始条件(4.3.20)式和半无限边界条件(4.3.22)式,可得



$$\bar{F}_{Ox}(x, p) = A(p) \exp(-\sqrt{p/D_{Ox}}x) \quad (4.3.25)$$

$$\bar{F}_{Rd}(x, p) = B(p) \exp(-\sqrt{p/D_{Rd}}x) \quad (4.3.26)$$

取  $x=0$  的值,得

$$A(p) = \bar{F}_{Ox}(0, p) \quad (4.3.27)$$

$$B(p) = \bar{F}_{Rd}(0, p) \quad (4.3.28)$$

对(4.3.21)式作 Laplace 变换(参阅 3.1.1 节)

$$\bar{F}_{Ox}(0, p) = \frac{e^{-\tau p}}{p} (c''_{Ox} - c'_{Ox})$$

$$\bar{F}_{Rd}(0, p) = \frac{e^{-\tau p}}{p} (c''_{Rd} - c'_{Rd})$$

所以

$$\bar{F}_{Ox}(x, p) = \frac{e^{-\tau p}}{p} (c''_{Ox} - c'_{Ox}) \exp(-\sqrt{p/D_{Ox}}x) \quad (4.3.29)$$

$$\bar{F}_{Rd}(x, p) = \frac{e^{-\tau p}}{p} (c''_{Rd} - c'_{Rd}) \exp(-\sqrt{p/D_{Rd}}x) \quad (4.3.30)$$

(4.3.29)式两边对  $x$  求导,取  $x=0$  的值,并代入(4.3.24)式得

$$\frac{\sqrt{D_{Ox}}e^{-\tau p}}{\sqrt{p}} (\theta' c''_{Rd} - \theta' c'_{Rd}) = -\frac{\sqrt{D_{Rd}}e^{-\tau p}}{\sqrt{p}} (c''_{Rd} - c'_{Rd}) \quad (4.3.31)$$

解出  $c''_{Rd}$  得

$$c''_{Rd} = \frac{1 + \xi \theta'}{1 + \xi \theta''} c'_{Rd} \quad (4.3.32)$$

将(4.3.32)式作 Laplace 变换

$$\bar{c}_{Rd}(0, p) = c'_{Rd}/p \quad (4.3.33)$$

再由(4.3.15)式得

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(0, p) = \frac{\xi c_{\text{Ox}}^b}{p(1 + \xi \theta')} \quad (4.3.34)$$

比较上两式即得

$$c'_{\text{Rd}} = \frac{\xi c_{\text{Ox}}^b}{1 + \xi \theta'} \quad (4.3.35)$$

将此代回到(4.3.32)式得

$$c''_{\text{Rd}} = \frac{\xi c_{\text{Ox}}^b}{1 + \xi \theta'} \quad (4.3.36)$$

再将(4.3.35)式, (4.3.36)式分别代入(4.3.29)式, (4.3.30)式, 并利用  $c''_{\text{Ox}} = \theta' c''_{\text{Rd}}$  及  $c'_{\text{Ox}} = \theta' c'_{\text{Rd}}$  的关系, 得

$$\bar{F}_{\text{Ox}}(x, p) = \frac{\xi c_{\text{Ox}}^b e^{-\tau p}}{p} \left( \frac{\theta'}{1 + \xi \theta'} - \frac{\theta'}{1 + \xi \theta'} \right) \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} x \right) \quad (4.3.37)$$

$$\bar{F}_{\text{Rd}}(x, p) = \frac{\xi c_{\text{Ox}}^b e^{-\tau p}}{p} \left( \frac{1}{1 + \xi \theta'} - \frac{1}{1 + \xi \theta'} \right) \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} x \right) \quad (4.3.38)$$

由(4.3.3)式, (4.3.4)式, 显然有

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(x, p) = \bar{c}_{\text{Ox}}^{\text{I}}(x, p) + \bar{F}_{\text{Ox}}(x, p) \quad (4.3.39)$$

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(x, p) = \bar{c}_{\text{Rd}}^{\text{I}}(x, p) + \bar{F}_{\text{Rd}}(x, p) \quad (4.3.40)$$

反 Laplace 变换后得到浓度表达式:

$$c_{\text{Ox}}(x, t) = \left[ c_{\text{Ox}}^b - \frac{c_{\text{Ox}}^b}{1 + \xi \theta'} \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D_{\text{Ox}} t}} \right) \right] + c_{\text{Ox}}^b \left( \frac{\xi \theta'}{1 + \xi \theta'} - \frac{\xi \theta'}{1 + \xi \theta'} \right) S_{\tau}(t) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2 \sqrt{D_{\text{Ox}}(t - \tau)}} \right) \quad (4.3.41)$$

$$c_{\text{Rd}}(x, t) = \frac{\xi c_{\text{Ox}}^b}{1 + \xi \theta'} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Rd}}t}}\right) + \xi c_{\text{Ox}}^b \left(\frac{1}{1 + \xi \theta'} - \frac{1}{1 + \xi \theta'}\right) S_r(t) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Rd}}(t - \tau)}}\right) \quad (4.3.42)$$

即

$$\frac{c_{\text{Ox}}(x, t)}{c_{\text{Ox}}^b} = 1 - \frac{1}{1 + \xi \theta'} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}t}}\right) + S_r(t) \left(\frac{\xi \theta'}{1 + \xi \theta'} - \frac{\xi \theta'}{1 + \xi \theta'}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Ox}}(t - \tau)}}\right) \quad (4.3.43)$$

$$\frac{c_{\text{Rd}}(x, t)}{c_{\text{Ox}}^b} = \frac{\xi}{1 + \xi \theta'} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Rd}}t}}\right) + S_r(t) \left(\frac{1}{1 + \xi \theta'} - \frac{1}{1 + \xi \theta'}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Rd}}(t - \tau)}}\right) \quad (4.3.44)$$

#### 4.3.2 电流 - 时间关系

当  $0 < t < \tau$  时, 与 4.1.2 节的电位单阶跃相同, 电流 - 时间关系仍可用 (4.1.38) 式描述, 只需用  $\theta'$  代替原来的  $\theta$ , 电流改用  $i_t(t)$  表示, 即

$$i_t(t) = \frac{nFAc_{\text{Ox}}^b\sqrt{D_{\text{Ox}}}}{(1 + \theta'\xi)\sqrt{\pi t}} \quad (4.3.45)$$

第二步阶跃(逆向阶跃)的电流, 应有下列关系:

$$-i_r(t) = nFAD_{\text{Rd}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (4.3.46)$$

将 (4.3.42) 式对  $x$  求导, 取  $x=0$  的值, 然后代入 (4.3.46) 式得

$$-i_r(t) = \frac{nFA\sqrt{D_{Ox}}c_{Ox}^b}{\sqrt{\pi}} \left\{ \left( \frac{1}{1+\xi\theta'} - \frac{1}{1+\xi\theta''} \right) \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} - \frac{1}{(1+\xi\theta')\sqrt{t}} \right\} \quad (4.3.47)$$

这个关系式相当复杂。有一种特殊情况上式可以得到简化：第一步阶跃电位足够负，达到  $Ox$  的扩散控制区，因而  $c'_{Ox} \approx 0$ ，从而  $\theta' = 0$ ；第二步阶跃电位又足够正，达到  $Rd$  的扩散控制区，使得  $t > \tau$  时， $c'_{Rd} \approx 0$ ，从而  $\theta' \rightarrow \infty$ ，这时(4.3.47)式可以简化为

$$-i_r(t) = \frac{nFA\sqrt{D_{Ox}}c_{Ox}^b}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} - \frac{1}{\sqrt{t}} \right) \quad (4.3.48)$$

下面进行分析双阶跃电位都在扩散控制区时，两次阶跃响应电流之间的关系。

在第一次阶跃(前向阶跃)的某一时刻  $t_f$  ( $0 < t_f < \tau$ )，因扩散控制下  $\theta' = 0$ ，由(4.3.45)式得

$$i_f(t_f) = \frac{nFAc_{Ox}^b\sqrt{D_{Ox}}}{\sqrt{\pi t_f}} \quad (4.3.49)$$

在第二次阶跃(逆向阶跃)的某一时刻  $t_r$  ( $t_r > \tau$ )，根据(4.3.48)式有

$$-i_r(t_r) = \frac{nFAc_{Ox}^b\sqrt{D_{Ox}}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{\sqrt{t_r-\tau}} - \frac{1}{\sqrt{t_r}} \right) \quad (4.3.50)$$

将(4.3.50)式等号两边除以(4.3.49)式等号两边得

$$-\frac{i_r(t_r)}{i_f(t_f)} = \sqrt{\frac{t_f}{t_r-\tau}} - \sqrt{\frac{t_f}{t_r}} \quad (4.3.51)$$

如果进一步取  $t_r = \tau + t_f$ ，则上式变为

$$-\frac{i_r(\tau+t_f)}{i_f(t_f)} = 1 - \sqrt{\frac{t_f}{\tau+t_f}} \quad (4.3.52)$$

图 4.7 为按(4.3.52)式得到的工作曲线。从一系列的  $t_r$  可实验测得一系列的  $i_r$  和  $i_f$ , 如果  $-i_r/i_f$  对  $t_r$  实验曲线能与此工作曲线重合, 则说明第一步阶跃时的还原产物是稳定的, 它可在逆向电位阶跃时重新被氧化成氧化物质。否则, 如果第一步阶跃时的还原产物不稳定, 则其第二步阶跃时的氧化电流必定减小, 从而使得测量的  $-i_r/i_f$  对  $t_r$  实验曲线落在工作曲线的下方。

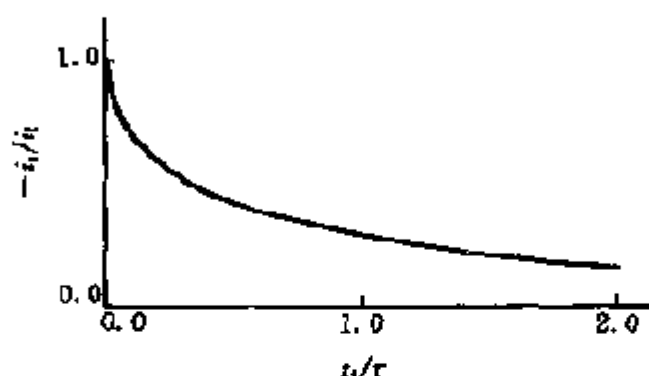


图 4.7 按(4.3.52)式得到的工作曲线

## 参考文献

- [1] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Method, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 1980, Chap. 5
- [2] 田昭武. 电化学研究方法. 科学出版社, 1984
- [3] Cottrell F G. *Z Physik Chem*, 1902, 42: 385
- [4] Delahay P. *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. Wiley - Interscience, New York, 1954, Chap. 3
- [5] Kambara T. *Bull Chem Soc Japan*, 1954, 27: 523
- [6] Macdonald D D. *Transient Techniques in Electrochemistry*, Plenum, New York, 1977
- [7] Brett C M A, Brett A M O. *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 1993

## 第五章 电位扫描下的电化学反应

### 5.1 引言

电化学反应的电位扫描研究方法包括线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)和循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)。由于这种方法可以探测物质的电化活性、测量物质的氧化还原电位、考察电化学反应的可逆性和反应机理,以及用于反应速率的半定量分析等,因此它现在已成为研究物质的电化性质和进行电化分析的最基本手段,得到非常广泛的应用。

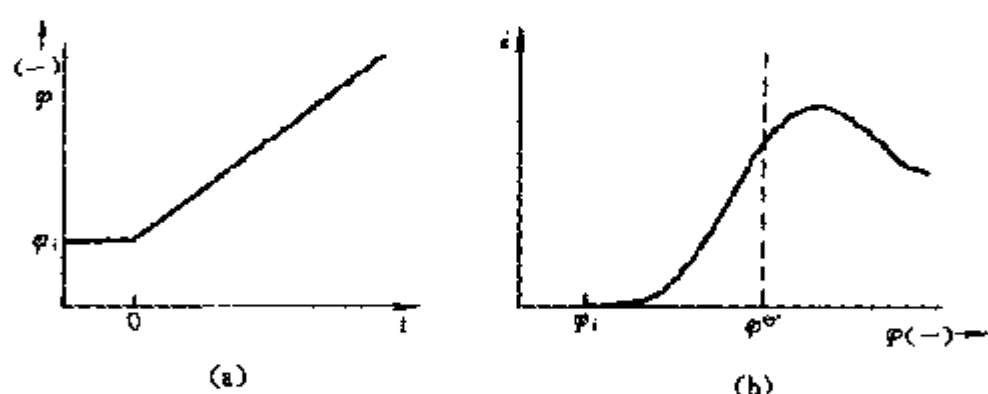


图 5.1 LSV 方法的控制电位信号(a)和电流响应(b)

LSV 方法控制电极电位随时间线性变化,如图 5.1(a),典型的响应电流对电位曲线如图 5.1(b)所示。假定电位从  $\phi_i$  开始向负方向扫描,并且  $\phi_i$  较  $\phi^{\ominus'}$  正得多,开始时没有法拉第电流。随着电位负移至  $\phi^{\ominus'}$  附近,还原电流逐渐出现并增大,电位移向比  $\phi^{\ominus'}$  更负时,电流进一步增大,这时的电极反应主要受界面电荷传递动力学所控制。但当电位进一步负移到足够负,达到扩散控制

区电位后,电流则转而受扩散过程所限制,因而会随时间(也就是随电位的进一步负移)而衰减,使得  $i - \varphi$  曲线上出现电流峰。如果当电流衰减到某一程度(在某一电位)将扫描电位反向,这就是循环伏安法(CV),其控制电位信号(三角波电位)和典型的响应电流对电位曲线(循环伏安图)如图 5.2 所示。这种方法在电位反向前与 LSV 相同,当电位反向后,类似双电位阶跃方法中的第二步逆向电位阶跃,原来在电极上还原的产物成为被氧化的电化学活性物质,依前向扫描同样的道理,在较  $\varphi^{\ominus'}$  稍正的电位形成氧化电流峰。

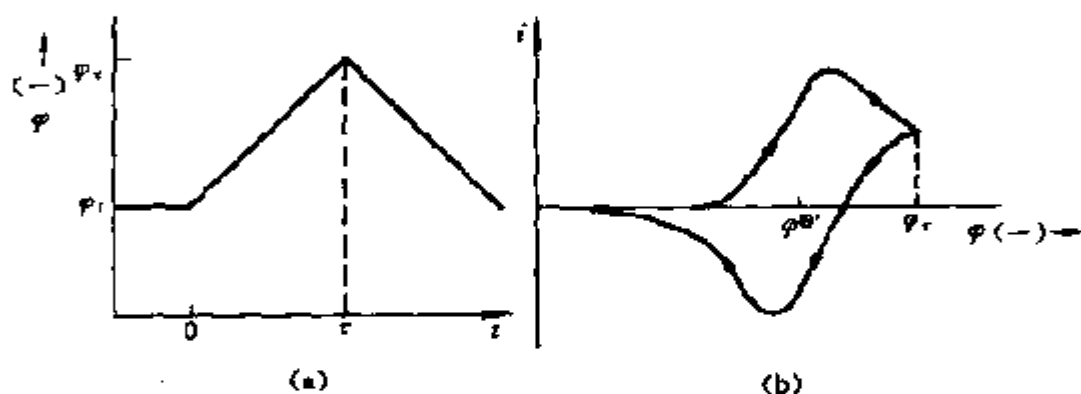


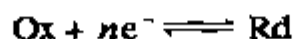
图 5.2 循环伏安法的控制电位信号(a)和电流响应(b)

下面根据不同情况,对 LSV 和 CV 的电流响应进行理论分析。

## 5.2 平板电极上的 LSV 电流响应

### 5.2.1 可逆反应

仍考虑电化学反应



假定为半无限一维扩散,并且电位扫描前溶液中仅含有氧化

剂  $Ox$ , 在初始电位  $\varphi_i$  电极上不发生电化学反应。这样, 本问题的扩散方程及其初始条件和半无限扩散条件都与 4.1.2 节处理的问题相同。

遵照 4.1.2 节的处理方法, 用 Laplace 变换法求解扩散方程得

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} + A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} x\right) \quad (5.2.1)$$

$$\bar{c}_{Rd}(x, p) = -A(p) \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Rd}}} x\right) \quad (5.2.2)$$

另外, 电流的 Laplace 变换象函数  $i(p)$  有下列关系 [参看 (4.1.10) 式]

$$\bar{i}(p) = nFAD_{Ox} \left[ \frac{\partial \bar{c}_{Ox}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (5.2.3)$$

由 (5.2.1) 式可得

$$\left[ \frac{\partial \bar{c}_{Ox}(x, p)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}} A(p) \quad (5.2.4)$$

代入 (5.2.3) 式, 可解出  $A(p)$

$$A(p) = -\frac{\bar{i}(p)}{nFA \sqrt{D_{Ox}p}} \quad (5.2.5)$$

再代入 (5.2.1) 式和 (5.2.2) 式并取  $x=0$  得

$$\bar{c}_{Ox}(0, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} - \frac{\bar{i}(p)}{nFA \sqrt{D_{Ox}p}} \quad (5.2.6)$$

$$\bar{c}_{Rd}(0, p) = \frac{\bar{i}(p)}{nFA \sqrt{D_{Rd}p}} \quad (5.2.7)$$

因  $L^{-1}\{i(p)\} = i(t)$ ,  $L^{-1}\{1/\sqrt{p}\} = 1/\sqrt{\pi t}$ , 因此, 根据 3.1.1 节叙述的卷积定理, 可求得



$$L^{-1}\left\{\frac{\bar{i}(p)}{\sqrt{p}}\right\} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau$$

这样,对(5.2.6)式和(5.2.7)式进行反 Laplace 变换得

$$c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}^b - \frac{1}{nFA \sqrt{\pi D_{Ox}}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (5.2.8)$$

$$c_{Rd}(0, t) = \frac{1}{nFA \sqrt{\pi D_{Rd}}} \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (5.2.9)$$

$$\text{令} \quad f(\tau) = i(\tau)/nFA \quad (5.2.10)$$

则

$$c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}^b - \frac{1}{\sqrt{\pi D_{Ox}}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (5.2.11)$$

$$c_{Rd}(0, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi D_{Rd}}} \int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (5.2.12)$$

(5.2.11)式和(5.2.12)式的导出,只使用了与4.1.2节中同样的初始条件和流量平衡条件,并未涉及到线性电位扫描的作用,因此以上结果对具有同样初始条件和流量平衡条件的体系是普遍适用的。

现在引入线性电位扫描条件,即电位  $\varphi$  以速度  $v$  向负方向线性扫描:

$$\varphi(t) = \varphi_i - v t \quad (5.2.13)$$

在交换电流很大的可逆反应条件下,电极表面活性物质的浓度与电极电位之间仍遵循能斯特方程(参阅2.2.4节),因而

$$\frac{c_{Ox}(0, t)}{c_{Rd}(0, t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi_i - v t - \varphi^{\ominus'})\right] \quad (5.2.14)$$

或记作

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}(0, t)} = \theta S(t) \quad (5.2.15)$$

式中:

$$\theta = \exp\left[\frac{nF}{RT}(\varphi_i - \varphi^{\ominus'})\right] \quad (5.2.16)$$

$$S(t) = e^{-\sigma} \quad (5.2.17)$$

$$\sigma = \frac{nF}{RT} v \quad (5.2.18)$$

(5.2.15)式又可以改写为

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = \theta S(t) c_{\text{Rd}}(0, t) \quad (5.2.19)$$

将(5.2.11)式和(5.2.12)式代入上式,解得

$$\int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b}}{\theta S(t) \sqrt{D_{\text{Ox}}/D_{\text{Rd}} + 1}} \quad (5.2.20)$$

仍取  $\xi = \sqrt{D_{\text{Ox}}/D_{\text{Rd}}}$ , 则

$$\int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{\sqrt{\pi D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b}}{\theta S(t) \xi + 1} \quad (5.2.21)$$

$$\text{即} \quad \int_0^t \frac{i(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \frac{nFA \sqrt{\pi D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b}}{\theta S(t) \xi + 1} \quad (5.2.22)$$

现在还无法求得积分方程(5.2.22)式的解析解,求解只能使用数值解方法。在求数值解之前,应首先将  $i(t)$  函数转换成  $i(\varphi)$  函数,因为我们最终感兴趣的是电流与电位的关系(伏安图)。此外,把电位变量和电流函数转换成无量纲形式会使数值计算的结果具有更广泛的代表性(一次计算可以适用于多种实验条件),因而下面用无量纲量进行讨论。

由(5.2.18)式及(5.2.13)式知

$$\sigma t = \frac{nF}{RT} v t = \frac{nF}{RT} [\varphi_i - \varphi(t)] \quad (5.2.23)$$

可见,  $\sigma t$  是一个与电极电位  $\varphi$  相关的量, 并且是无量纲量。

$$\text{令:} \quad f(\tau) = g(z) \quad (5.2.24)$$

$$\text{式中} \quad z = \sigma \tau$$

$$\text{因而} \quad \tau = z/\sigma$$

$$d\tau = \frac{1}{\sigma} dz$$

当  $\tau = 0$  时,  $z = 0$ ;  $\tau = t$  时,  $z = \sigma t$ , 这样

$$\int_0^t \frac{f(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = \int_0^{\sigma t} \frac{g(z)}{\sigma \sqrt{t-z/\sigma}} dz \quad (5.2.25)$$

代入(5.2.21)式得

$$\int_0^{\sigma t} \frac{g(z)}{\sqrt{\sigma} \sqrt{\sigma t - z}} dz = \frac{c_{Ox}^b \sqrt{\pi D_{Ox}}}{1 + \xi \theta S(\sigma t)} \quad (5.2.26)$$

上式中已经把时间  $t$  的函数  $S(t)$  重新表示成电位变量  $\sigma t$  的函数  $S(\sigma t)$ 。

再令:

$$\chi(z) = \frac{g(z)}{c_{Ox}^b \sqrt{\pi D_{Ox}} \sigma} = \frac{i(\sigma t)}{nFAc_{Ox}^b \sqrt{\pi D_{Ox}} \sigma} \quad (5.2.27)$$

$\chi(z)$  是一个无量纲的电流函数。这样(5.2.26)式转换为

$$\int_0^{\sigma t} \frac{\chi(z) dz}{\sqrt{\sigma t - z}} = \frac{1}{1 + \xi \theta S(\sigma t)} \quad (5.2.28)$$

根据(5.2.28)式, 在给定  $\xi$  和  $\theta$  的情况下, 对于每一个  $(\sigma t)_i$

值,都可以用数值方法解出电流函数的一个数值  $\chi_i$  来,从而可以求得  $\chi$  对  $\sigma t$  的一组数值解(见表 5.1)。求得  $\chi$  值后,根据 (5.2.27) 式可以求得电流:

$$i = nFAc_{Ox}^b \sqrt{\pi D_{Ox} \sigma} \chi(\sigma t) \quad (5.2.29)$$

此式表明,电流  $i$  与反应物本体浓度  $c_{Ox}^b$  成正比,也与  $\sqrt{\sigma}$ , 即  $\sqrt{v}$  (扫描速度的平方根)成正比。

表 5.1 可逆电荷传递反应的电流函数  $\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$  值

$\frac{n(\varphi - \varphi_{1/2})}{mV}$	$\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$	$\frac{n(\varphi - \varphi_{1/2})}{mV}$	$\sqrt{\pi} \chi(\sigma t)$
120	0.009	-5	0.400
100	0.020	-10	0.418
80	0.042	-15	0.432
60	0.084	-20	0.44
50	0.117	-25	0.445
45	0.138	-28.5	0.4463
40	0.160	-30	0.446
35	0.185	-35	0.443
30	0.211	-40	0.438
25	0.240	-50	0.421
20	0.269	-60	0.399
15	0.298	-80	0.353
10	0.328	-100	0.312
5	0.355	-120	0.280
0	0.380	-150	0.245

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

注:①  $\varphi_{1/2} = \varphi^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \xi$

②  $n(\varphi - \varphi_{1/2}) = \frac{RT}{F} (\sigma t + \ln \xi) + n(\varphi_f - \varphi^{0'})$

### 5.2.2 峰电流和峰电位

从表 5.1 可以看出,当  $n(\varphi_p - \varphi_{1/2}) = -28.50 \text{ mV}$  时,电流函数有最大值,  $\sqrt{\pi} \chi_p(\sigma t) \approx 0.4463$ , 代入 (5.2.29) 式得到峰电流:

$$i_p = 0.4463 nFAc_{Ox}^b \sqrt{\frac{nFD_{Ox}}{RT}} \sqrt{v} \quad (5.2.30)$$

在 25 ℃ 时

$$\varphi_p - \varphi_{1/2} = -28.50 \text{ mV}/n \quad (5.2.31)$$

更一般地

$$\varphi_p - \varphi_{1/2} = \varphi_p - \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \xi = -1.109 \frac{RT}{nF} \quad (5.2.32)$$

式中  $\varphi_p, i_p$  分别表示峰电位和峰电流。

有时,线性电位扫描的响应电流峰较宽,直接确定峰电位值有困难,这时常报道半峰电位(half-peak potential),  $\varphi_{p/2}$ , 它与半波电位  $\varphi_{1/2}$  的关系是:

$$\varphi_{p/2} = \varphi_{1/2} + 1.09 RT/nF = \varphi_{1/2} + 28.0 \text{ mV}/n \quad (25^\circ\text{C}) \quad (5.2.33)$$

以上式中  $\varphi_p, \varphi_{1/2}, \varphi_{p/2}$  的关系见图 5.3。从 (5.2.32) 式和 (5.2.30) 式可以看出,在可逆反应条件下,峰电位  $\varphi_p$  与扫描速度  $v$  无关,而峰电流则与扫描速度的平方根成正比。

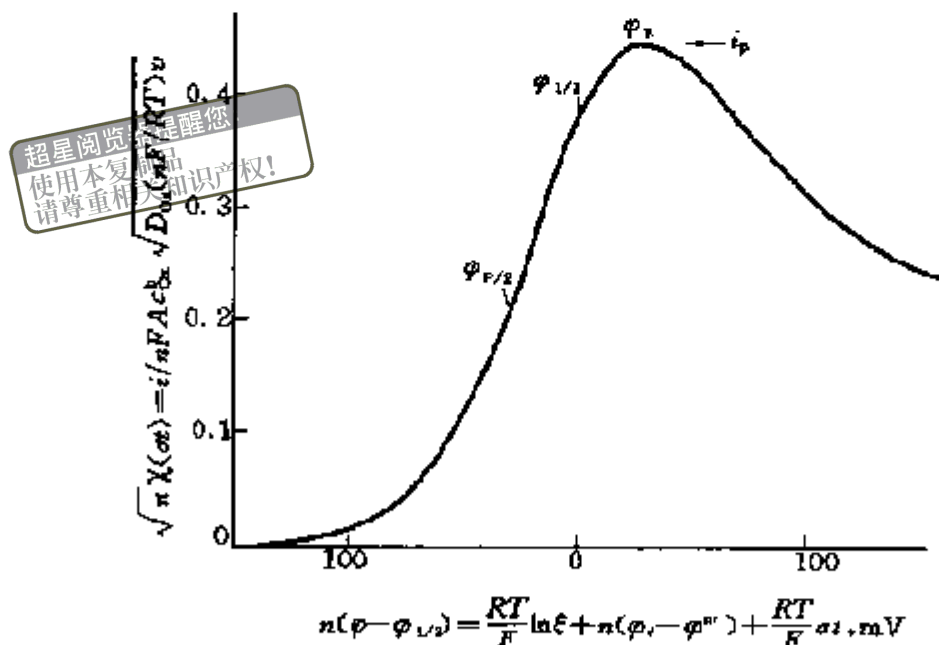


图 5.3 线性电位扫描法伏安图中峰电位、半峰电位、半波电位的示意图

### 5.2.3 双电层电容和溶液电阻的影响

电化学反应是在电极/溶液之间的界面上进行的,从第一章的讨论知道,此界面上存在双电层电容  $C_d$ ,因此在电位持续变化的线性电位扫描实验中,响应电流除法拉第电流外,还会存在双电层电容充电电流  $i_c$  的影响

$$\begin{aligned} |i_c| &= \frac{d|Q|}{dt} = \frac{d(Ac_d\varphi)}{dt} \\ &= Ac_d \frac{d\varphi}{dt} = Ac_d v \end{aligned} \quad (5.2.34)$$

这样,伏安图上的电流其实是法拉第电流  $i_f$  和充电电流  $i_c$  的叠加,即

$$i = i_f + i_c$$

因而  $i_p$  也是法拉第峰电流  $i_{f,p}$  和  $i_c$  的叠加。 $i_{f,p}$  与扫描速度的平方根成正比,  $i_c$  与扫描速度成正比,所以电位扫描速度越快,充电电流对峰电流的影响越严重(见图 5.4)。

如果溶液电阻  $R_s$  足够大,则峰电位会受到  $i_p R_s$  的影响。其实,这时施加到工作电极上的电位会受到影响,使之偏离理想的线性扫描,由  $\varphi_i \pm vt$  改变为  $\varphi_i \pm$

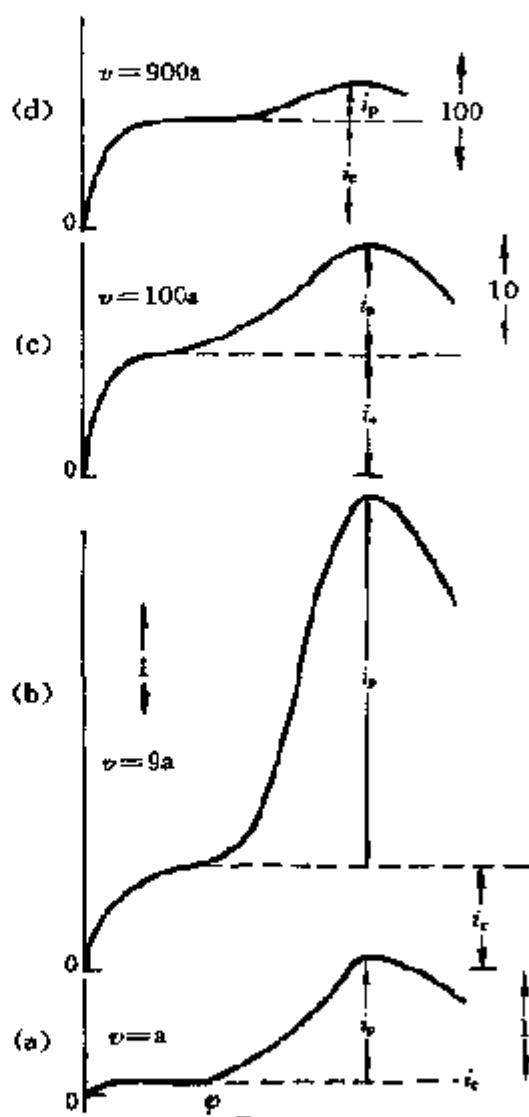


图 5.4 双电层充电电流对线性电位扫描伏安图峰电流的影响

$v t = iR_s$ , 使电流响应变得复杂。实际上, 溶液电阻  $R_s$  的影响表现为使电流峰变得扁平, 还原峰电位向更负的方向移动。由于电流  $i$  与扫描速度的平方根成正比, 即随扫描速度的增加而增加, 因而  $iR_s$  对电流峰和峰电位  $\varphi_p$  的影响亦随扫描速度的增加而渐趋严重。

#### 5.2.4 完全不可逆反应

对于完全不可逆反应



前面讨论中的能斯特边界条件(5.2.14)式不再成立, 这时的边界条件为

$$\frac{i}{nFA} = D_{Ox} \left[ \frac{\partial c_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k_f(t) c_{Ox}(0, t) \quad (5.2.35)$$

$$\text{式中} \quad k_f(t) = k^\ominus \exp\{-\alpha n f [\varphi(t) - \varphi^\ominus]\} \quad (5.2.36)$$

将(5.2.13)式代入上式并等号两边同乘以  $c_{Ox}(0, t)$  得

$$k_f(t) c_{Ox}(0, t) = k_{fc} c_{Ox}(0, t) e^{bt} \quad (5.2.37)$$

$$\text{式中} \quad k_{fc} = k^\ominus \exp[-\alpha n f (\varphi_i - \varphi^\ominus)] \quad (5.2.38)$$

$$b = \alpha n f v, f = F/RT \quad (5.2.39)$$

利用 5.2.1 节同样的方法对扩散方程进行求解, 然后再对得到的积分方程求数值解, 可以得到如下关系:

$$i = nFAc_{Ox}^b \sqrt{D_{Ox}v} \sqrt{\frac{\alpha n F}{RT}} \sqrt{\pi} \chi(bt) \quad (5.2.40)$$

式中  $\chi(bt)$  为另一个电流函数, 其数值与  $\chi(\sigma t)$  不同。 $\chi(bt)$  的数值列于表 5.2。从(5.2.40)式可以看出, 这时的电流  $i$  仍与  $c_{Ox}^b$  和  $\sqrt{v}$  成正比。

从表 5.2 可以看出,  $\chi(bt)$  有一最大值,  $\sqrt{\pi} \chi(bt) = 0.4958$ , 将

此数值代入(5.2.40)式得到峰电流的表达式:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n \sqrt{anAc_{Ox}^b} \sqrt{D_{Ox}} v \quad (5.2.41)$$

表 5.2 不可逆反应的电流函数 $\sqrt{\pi}\chi(bt)$

电位 mV	$\sqrt{\pi}\chi(bt)$	电位 mV	$\sqrt{\pi}\chi(bt)$
160	0.003	15	0.437
140	0.008	10	0.462
120	0.016	5	0.480
110	0.024	0	0.492
100	0.035	-5	0.496
90	0.050	-5.34	0.4958
80	0.073	-10	0.493
70	0.104	-15	0.485
60	0.145	-20	0.472
50	0.199	-25	0.457
40	0.264	-30	0.441
35	0.300	-33	0.423
30	0.337	-40	0.406
25	0.372	-50	0.374
20	0.406	-70	0.323

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

注:表中电位表示为 $(\varphi - \varphi^{\ominus'})an + (RT/F)\ln \sqrt{\pi D_{Ox} b}/k^{\ominus}$ 。

表 5.2 中的电位表示为 $(\varphi - \varphi^{\ominus'})an + (RT/F)\ln(\sqrt{\pi D_{Ox} b}/k^{\ominus})$ , 由于在 -5.34 mV 时有峰电流, 故峰电位为

$$\varphi_p = \varphi^{\ominus'} - \frac{RT}{anF} \left[ 0.780 + \ln \frac{\sqrt{D_{Ox}}}{k^{\ominus}} + \ln \sqrt{\frac{anFv}{RT}} \right] \quad (5.2.42)$$



可见,当反应完全不可逆时,  $i_p$  仍正比于  $c_{Ox}^b$  和  $v$ , 但  $\varphi_p$  此时为扫描速度  $v$  的函数。对于还原反应, 当扫描速度增加 10 倍时, 峰电位将向负移  $11.5 RT/\alpha nF$ , 即在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时负移  $(30/\alpha n)\text{mV}$ 。如果将 (5.2.40) 式中的  $\sqrt{\pi} \chi(bt)$  用 0.4958 代入得到  $i_p$ , 再结合 (5.2.42) 式, 可以得到  $i_p$  与  $\varphi_p$  的关联式<sup>[8]</sup>:

$$i_p = 0.227 nFAc_{Ox}^b k^\ominus \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi_p - \varphi^{\ominus'})\right] \quad (5.2.43)$$

这样, 将不同扫描速度下的  $\ln i_p$  对  $\varphi_p$  作图, 应得一条直线, 从其斜率和截距可求  $\varphi^{\ominus'}$ 、 $k^\ominus$ 、 $\alpha$  等重要参数。

### 5.2.5 准可逆反应

根据 (4.1.56) 式, 准可逆反应时的边界条件可以表示为

$$D_{Ox} \left[ \frac{\partial c_{Ox}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^\ominus \exp\{-\alpha n f[\varphi(t) - \varphi^{\ominus'}]\} \times \\ \{c_{Ox}(0, t) - c_{Rd}(0, t) \exp\{(1 - \alpha) n f[\varphi(t) - \varphi^{\ominus'}]\}\} \quad (5.2.44)$$

Matsuda 等<sup>[9]</sup>对这一系统进行了理论处理和分析, 其结果如下:

定义参数  $\Lambda$  为

$$\Lambda = \frac{k^\ominus}{\left[ D_{Ox}^{1-\alpha} D_{Rd}^\alpha \frac{nF}{RT} v \right]^{1/2}} \quad (5.2.45)$$

当  $D_{Ox} = D_{Rd} = D$  时,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{RT}{nF}} \frac{k^\ominus}{\sqrt{Dv}} \quad (5.2.46)$$

这时电流峰的形状以及各电流峰参数都是传递系数  $\alpha$  和参数  $\Lambda$  的函数。电流响应可以表示为

$$i = nFAC_{Ox}^b \sqrt{D_{Ox} v} \sqrt{\frac{nF}{RT}} \Psi(\varphi, a) \quad (5.2.47)$$

图 5.5 表示了函数  $\Psi(\varphi, a)$  的特征, 当  $\Lambda \geq 10$  时,  $\Psi(\varphi, a)$  表现出可逆电极反应的特征,  $i_p$ ,  $\varphi_p$  和  $\varphi_{p/2}$  都与  $\Lambda$  和  $a$  有关。峰电流的近似表达式为

$$i_p = i_{p,r} \cdot K(\Lambda, a) \quad (5.2.48)$$

式中  $i_{p,r}$  表示可逆反应的峰电流, 函数  $K(\Lambda, a)$  表示在图 5.6 中, 值得注意的是, 准可逆反应的  $i_p$  与  $\sqrt{v}$  不再有正比关系。

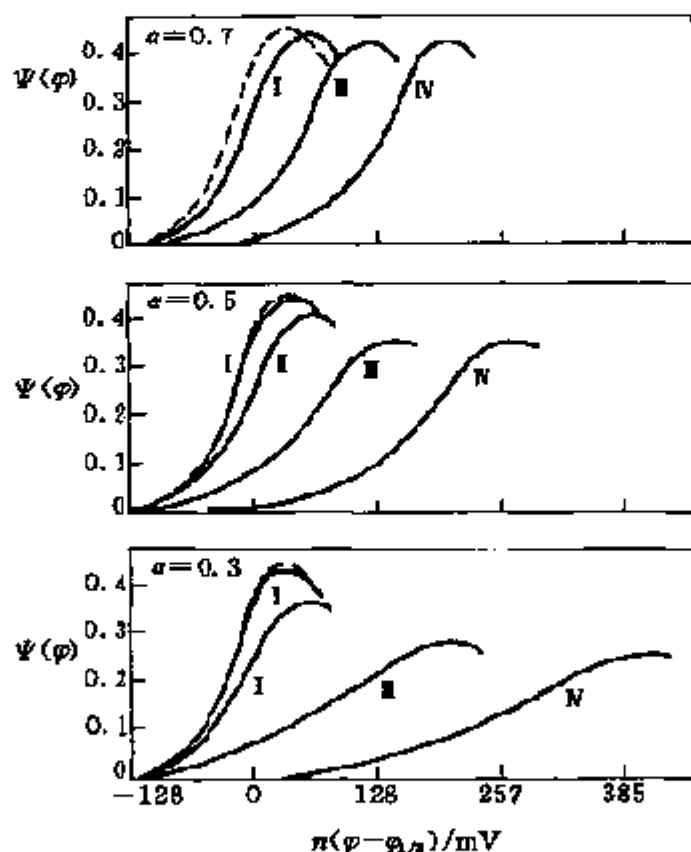


图 5.5 准可逆电流函数  $\Psi(\varphi, a)$  图

I :  $\Lambda = 10$ ; II :  $\Lambda = 1$ ; III :  $\Lambda = 0.1$ ; IV :  $\Lambda = 10^{-2}$ ; 虚线为可逆反应

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

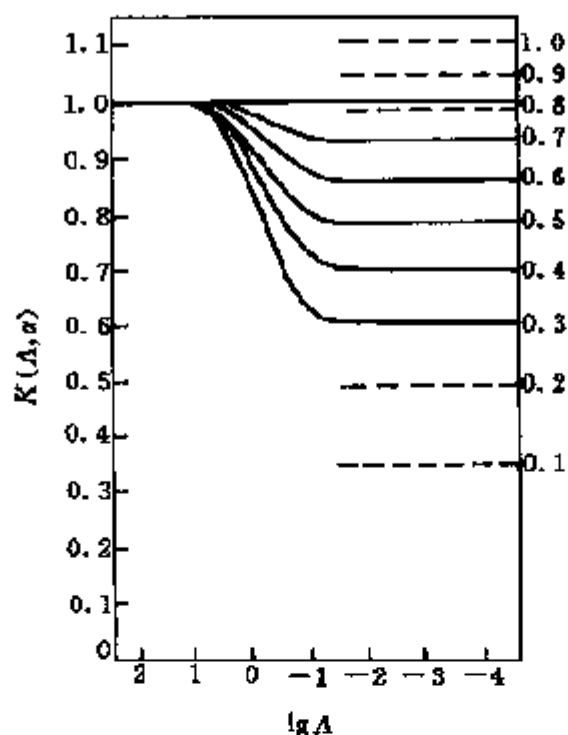


图 5.6 函数  $K(A, \alpha)$  图(右边数值表示不同的  $\alpha$  值, 虚线为完全不可逆反应)

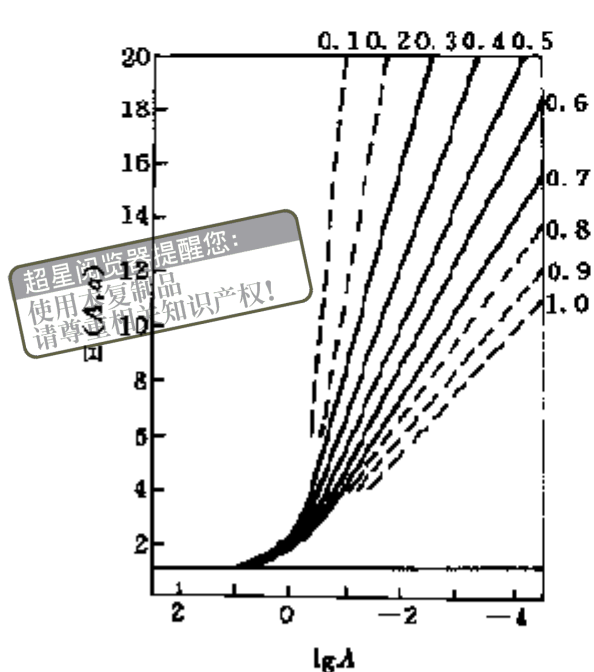


图 5.7 函数  $E(A, \alpha)$  图(上边和右边数值表示不同  $\alpha$  值, 虚线为完全不可逆反应)

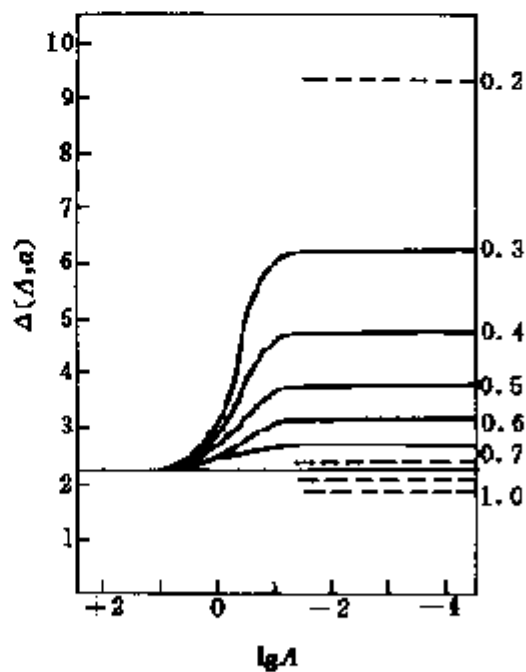


图 5.8 函数  $\Delta(A, \alpha)$  图(右边数值为不同  $\alpha$  值, 虚线为完全不可逆反应)

峰电位可表示为

$$\varphi_p - \varphi_{1/2} = -\Xi(\Lambda, \alpha) \frac{RT}{nF} \quad (5.2.49)$$

函数  $\Xi(\Lambda, \alpha)$  表示在图 5.7 中。对于半峰电位  $\varphi_{p/2}$ , 有:

$$\varphi_{p/2} - \varphi_p = \Delta(\Lambda, \alpha) \left( \frac{RT}{nF} \right) \quad (5.2.50)$$

函数  $\Delta(\Lambda, \alpha)$  表示在图 5.8 中。准可逆反应的 LSV 电流响应与电位扫描速度  $v$  有密切关系, 当  $v$  很小时, 伏安图会表现出可逆反应的特征; 但当  $v$  很大时, 又会有完全不可逆的表现。

### 5.3 三角波电位扫描的电流响应

三角波电位扫描伏安法, 即循环伏安法, 其电位与时间关系可以表示为

$$0 < t \leq \tau \text{ 时, } \varphi = \varphi_i - v t \quad (5.3.1)$$

$$t > \tau \quad \varphi = \varphi_i - 2v\tau + v t \quad (5.3.2)$$

式中  $\tau$  为三角波电位扫描的半周期。当  $t \leq \tau$  时, 它与前面介绍的 LSV 方法完全相同, 因此前面的讨论也是循环伏安法的理论基础。

#### 5.3.1 平板电极上的可逆反应

在平板电极可逆反应条件下, 问题的处理方法与 5.2.1 节完全相同, 只不过当  $t > \tau$  时, 需将电位表达式换成 (5.3.2) 式, 这样  $S(t)$  在  $t > \tau$  时的表达式为

$$S(t) = \exp(\alpha t - 2\sigma\tau) \quad (5.3.3)$$

半周期  $\tau$  为电位扫描反向的时间, 反向扫描时电流曲线的形

状与扫描转向处的电位  $\varphi_r$  有关。如果负方向扫描电位超过阴极电流峰电位  $(35/n)\text{mV}$  以上(其中  $n$  为反应电子数),则反向扫描时的氧化电流应与正向扫描时的还原电流具有同样的波形,所不同的是电流的方向相反,这时应取阴极电流的衰减曲线作为阳极电流的基线。图 5.9 为可逆反应三角波电位扫描的典型的电流对时间曲线,通常记录的循环伏安图(即电流对电位曲线)表示在图 5.10 中。

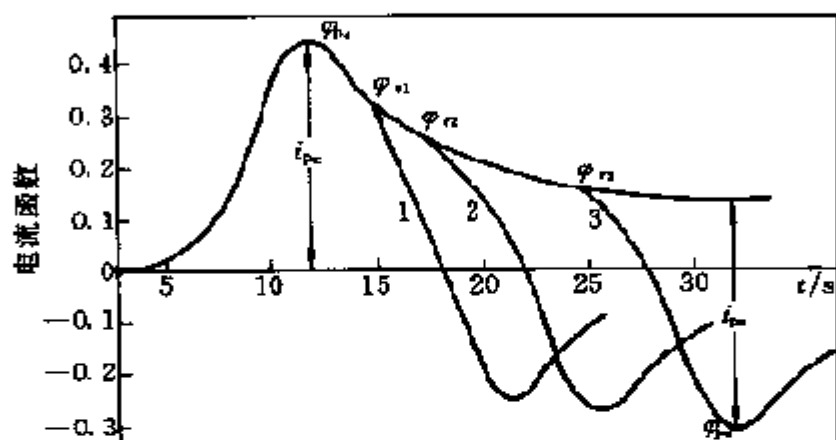


图 5.9 循环伏安扫描不同  $\varphi_r$  时的电流 - 时间曲线

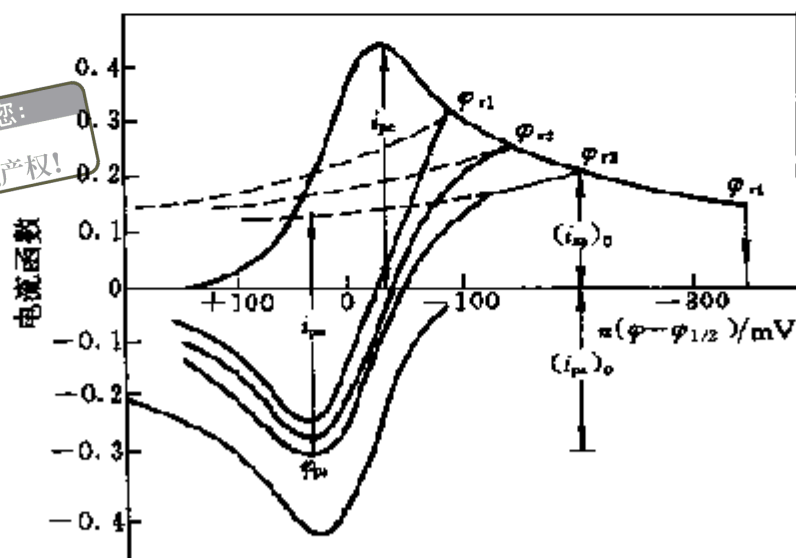


图 5.10 循环伏安扫描不同  $\varphi_r$  时的电流 - 电位曲线

在循环伏安测量中,除了峰电流和峰电位值外,还有两个参数相当重要,一个是阳极峰电流  $i_{pa}$  和阴极峰电流  $i_{pc}$  之比,  $i_{pa}/i_{pc}$ ; 另一个是阳极峰电位与阴极峰电位之差  $\Delta\varphi_p$  ( $\Delta\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_{pc}$ ),  $\Delta\varphi_p$  也称为峰间距。

对于具有稳定产物的可逆反应,有  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ , 并且此比值与扫描速度和扩散系数无关。计算  $i_{pa}/i_{pc}$  时一个比较困难的问题是阳极电流基线的确定,应该用阴极电流衰减曲线作为阳极电流的基线,如图 5.10 中的虚线,图 5.9 的电流对时间所作图的曲线中阳极电流的基线则更加直观。如果阳极电流峰的基线难以确定,还可以根据 Nicholson<sup>[10]</sup> 建议的方法由未修正的以零电流为基线的阳极峰电流  $(i_{pa})_0$  和在  $\varphi_r$  处的电流  $(i_{sp})_0$  (见图 5.10 中的曲线 3) 计算  $i_{pa}/i_{pc}$ :

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{(i_{pa})_0}{i_{pc}} + \frac{0.485(i_{sp})_0}{i_{pc}} + 0.086 \quad (5.3.4)$$

$i_{pa}/i_{pc} = 1$  是可逆反应的一个特征,如果此比值偏离 1,表现电极反应偏离可逆或者有某种程度的复杂性。

除  $i_{pa}/i_{pc}$  外,  $\Delta\varphi_p$  也是电极反应可逆性的一个指示。虽然反向扫描时的电位  $\varphi_r$  对  $\Delta\varphi_p$  稍有影响(表 5.3),但只要  $n(\varphi_{pc} - \varphi_r) > 100$  mV,  $\varphi_r$  对  $\Delta\varphi_p$  的影响很小。对于可逆反应

$$\Delta\varphi_p = \varphi_{pa} - \varphi_{pc} = 2.3 \frac{RT}{nF} = \frac{59}{n} \text{ mV} (25^\circ\text{C}) \quad (5.3.5)$$

根据  $\Delta\varphi_p$  的数值,可以判断反应是否可逆。

表 5.3 可逆反应的  $\Delta\varphi_p$  与  $\varphi_r$  的关系

$\frac{n(\varphi_{pc} - \varphi_r)}{\text{mV}}$	$\frac{n\Delta\varphi_p}{\text{mV}}$
71.5	60.5
121.5	59.2
171.5	58.3
271.5	57.8
$\infty$	57.0

### 5.3.2 吸附物质的循环伏安图

当电化学反应物或产物吸附在电极上时,由于缺少扩散过程,其循环伏安图会有某种变化<sup>[12]</sup>。下面就一种最简单的情况进行讨论吸附物质循环伏安图的特征。

假定电化学反应可逆、只有吸附物质  $Ox$  和  $Rd$  对反应电流有贡献,并且假定实验开始前已达到吸附平衡,这时吸附物质  $Ox$  循环伏安图的还原电流为<sup>[10,11]</sup>

$$i_c = \frac{-n^2 F^2 A \Gamma_{Ox,i} (b_{Ox}/b_{Rd}) \theta v}{RT [1 + (b_{Ox}/b_{Rd}) \theta]^2} \quad (5.3.6)$$

式中  $\Gamma_{Ox,i}$  是吸附物质  $Ox$  实验开始前的表面浓度,  $A$  为电极面积;  $b_{Ox}$  和  $b_{Rd}$  分别代表  $Ox$  和  $Rd$  的吸附能;

$$\theta = \exp \left[ \frac{nF}{RT} (\varphi - \varphi^{\ominus'}) \right] \quad (5.3.7)$$

(5.3.6) 式中以  $(b_{Ox}/b_{Rd}) \theta$  为变量可求出; 当  $(b_{Ox}/b_{Rd}) \theta = 1$  时  $i_c$  有极值 (即峰电流  $i_{pc}$ )

$$i_{pc} = \frac{-n^2 F^2 A \Gamma_{Ox,i}}{4RT} v \quad (5.3.8)$$

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重知识产权

可见峰电流与电位扫描速度  $v$  成正比。由  $(b_{Ox}/b_{Rd}) \theta = 1$  和 (5.3.7) 式可求出峰电位:

$$\varphi_p = \varphi^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{b_{Ox}}{b_{Rd}} \right) \quad (5.3.9)$$

氧化时峰电流的表达式与 (5.3.8) 式相同, 只是符号相反; 峰电位则与还原峰电位 (5.3.9) 式完全相同, 即两个峰电位相等,  $\Delta\varphi_p = 0$ 。

如果吸附等温式具有 Langmuir 形式, 并且  $(b_{Ox}/b_{Rd}) = 1$ , 代入 (5.3.9) 式可见, 此时的峰电位就是  $\varphi^{\ominus'}$ , 这时的循环伏安图如图

5.11 所示。将  $(b_{\text{Ox}}/b_{\text{Rd}}) = 1$ , 代入(5.3.6)式得

$$i_c = - \frac{n^2 F^2 A \Gamma_{\text{Ox},v}}{RT} \frac{\theta}{(1 + \theta)^2} \quad (5.3.10)$$

显然, 此时伏安图的波形由  $\theta/(1 + \theta)^2$  所决定, 由此可计算出其半峰宽为  $(90.6/n) \text{ mV}$ 。

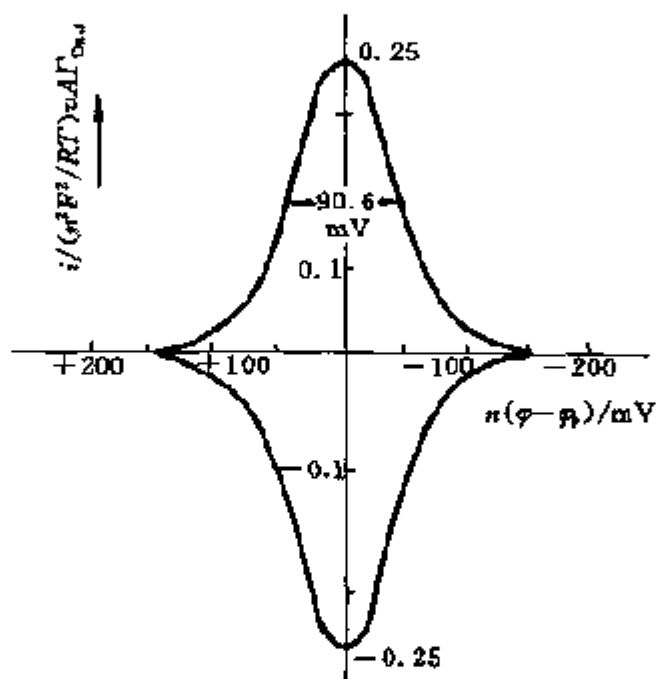


图 5.11 电极上吸附物质可逆反应的循环伏安图

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

## 参考文献

- [1] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Method, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 1980
- [2] Brett C M A, Brett A M O. *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press, 1993
- [3] 田阳武, 电化学研究方法. 科学出版社, 1984
- [4] Noel M, Yasn K I. *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect Publications, London, 1990



- [5] Macdonald D D. Transient Techniques in Electrochemistry, Plenum, New York, 1977
- [6] Anson F. 讲授, 黄慰曾等编译. 电化学和电分析化学. 北京大学出版社, 1983
- [7] Nicholson R S, Shain I. Anal Chem, 1964, 36: 706
- [8] Okinaka Y, Toshima S, Okaniwa H. Talanta, 1964, 11: 203
- [9] Matsuda H, Ayabe Y. Z Electrochem, 1955, 59: 494
- [10] Nicholson R S, Anal Chem, 1965, 37: 1351
- [11] Perone S P. Anal Chem, 1966, 38: 1158
- [12] Laviron E. Electroanalytical Chemistry (Bard A J. ed.) Dekker, New York, Vol. 12, 1982, pp53 ~ 157

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

## 第六章 控制电流下的电化学反应

### 6.1 引言

前两章讨论了控制电位的电化学反应,在那里电位为施加的控制信号,电流为测量的响应信号,因而主要是研究电流函数随时间或随电位变化的规律。本章将要讨论的控制电流的电化学反应则与之相反,电流为施加的控制信号,电位为测量的响应信号,因而主要研究电位函数随时间或电流变化的规律。控制电流的实验方法一般称为计时电位法(chronopotentiometry),因为这时电极电位是时间的函数。

控制电位的研究方法有单电位阶跃法、双电位阶跃法和线性电位扫描法等。同样的,控制电流的研究方法也有单电流阶跃法(恒电流计时电位法,以下简称恒电流法)、双电流阶跃法(电流逆向计时电位法)和线性电流扫描法(程序电流计时电位法)等。由于控制电流的研究方法除恒电流法外都不太常用,因而本章只着重介绍恒电流法。其他控制电流的研究方法,有兴趣的读者可参阅文献[1~5]。

恒电流法常被用于测量电化学反应动力学参数(交换电流和扩散系数),也用于恒电流电解以及电池的充放电。这种方法是用一个恒电流源控制工作电极与辅助电极之间的电流,然后测量工作电极相对于参比电极的电位随时间的变化,电流信号和电位响应一般如图 6.1 所示。实验开始时电流从零阶跃到  $i$  (还原电流),这引起电极表面氧化型物质  $Ox$  的还原,因而  $c_{Ox}(0, t)$  下降,  $c_{Rd}(0, t)$  增加,根据能斯特方程这会引起电极电位向负方向移动。如果溶液中  $Ox$  向电极表面扩散的速度跟不上电极上  $Ox$  被还原的

速度,则随着恒电流时间的延长,电极表面  $Ox$  的浓度会越来越小,到一定时间  $\tau$  后,电极表面  $Ox$  的浓度接近于零,这时从外电路流到电极上的电子由于没有足够的  $Ox$  被还原而积聚起来,以致电极电位急剧地向负方向增大(见图 6.1(b)),这里的时间  $\tau$  被称为过渡时间(transition time)。

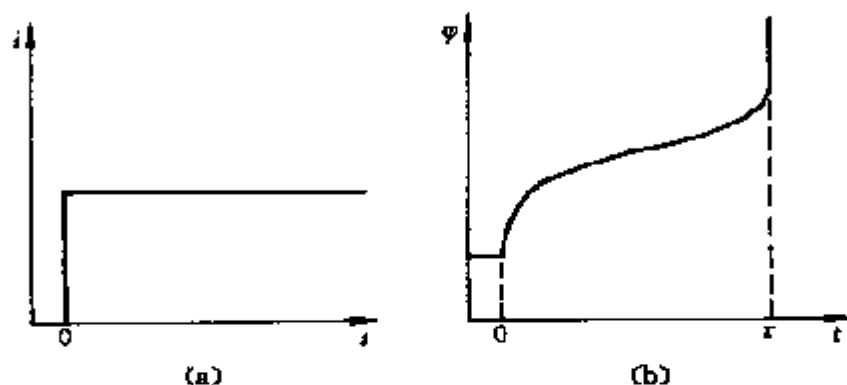
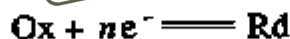


图 6.1 恒电流法的电流控制信号(a)和电位响应信号(b)

与前面一样,本章理论处理中亦假定电极面积与溶液尺寸相比很小,半无限扩散条件成立。下面就平板电极上的电化学反应进行理论处理。

## 6.2 控制电流条件下扩散问题的数学处理

这里研究的电化学反应仍表示为



扩散方程

$$\frac{\partial c_{Ox}(x,t)}{\partial t} = D_{Ox} \frac{\partial^2 c_{Ox}(x,t)}{\partial x^2} \quad (6.2.1)$$

$$\frac{\partial c_{Rd}(x,t)}{\partial t} = D_{Rd} \frac{\partial^2 c_{Rd}(x,t)}{\partial x^2} \quad (6.2.2)$$

初始条件:

$$t=0, \quad c_{\text{Ox}}(x,0) = c_{\text{Ox}}^b, \quad c_{\text{Rd}}(x,0) = 0 \quad (6.2.3)$$

边界条件:

$$t>0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Ox}}(x,t) = c_{\text{Ox}}^b, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{Rd}}(x,t) = 0 \quad (6.2.4)$$

控制电流条件:

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA} \quad (6.2.5)$$

由流量平衡得

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Ox}}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_{\text{Rd}} \left[ \frac{\partial c_{\text{Rd}}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (6.2.6)$$

用 Laplace 变换法求解扩散方程(6.2.1)式和(6.2.2)式,并结合初始及边界条件(6.2.3)式,(6.2.4)式和(6.2.6)式得(参阅 4.1.2 节)

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(x,p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + A(p) \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} x \right) \quad (6.2.7)$$

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(x,p) = -\xi A(p) \exp \left( -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Rd}}}} x \right) \quad (6.2.8)$$

由(6.2.7)式得

$$\left[ \frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(x,p)}{\partial x} \right]_{x=0} = -\sqrt{\frac{p}{D_{\text{Ox}}}} A(p) \quad (6.2.9)$$

对(6.2.5)式作 Laplace 变换有

$$D_{\text{Ox}} \left[ \frac{\partial \bar{c}_{\text{Ox}}(x,p)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{\bar{i}(p)}{nFA} \quad (6.2.10)$$

将(6.2.9)式代入上式,可求得

$$A(p) = -\frac{\bar{i}(p)}{nFA\sqrt{D_{Ox}p}} \quad (6.2.11)$$

再将(6.2.11)式代回(6.2.7)式,(6.2.8)式得

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} - \frac{\bar{i}(p)}{nFA\sqrt{D_{Ox}p}} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}}x\right) \quad (6.2.12)$$

$$\bar{c}_{Rd}(x, p) = \frac{\bar{i}(p)}{nFA\sqrt{D_{Rd}p}} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Rd}}}x\right) \quad (6.2.13)$$

由此可见(6.2.12)式和(6.2.13)式对于所有控制电流方法是普适的。

### 6.3 恒电流法的 Sand 方程

在恒电流条件下,  $i(t) = i$ , 这里  $i$  是常数, 因而

$$\bar{i}(p) = \frac{i}{p} \quad (6.3.1)$$

代入(6.2.12)式有

$$\bar{c}_{Ox}(x, p) = \frac{c_{Ox}^b}{p} - \frac{i}{nFA\sqrt{D_{Ox}p}} \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D_{Ox}}}x\right) \quad (6.3.2)$$

上式最后一项可以表示成  $\frac{i}{nFAD_{Ox}} \cdot \frac{e^{-\beta x}}{p\beta}$  (其中  $\beta = \sqrt{p/D_{Ox}}$ ) 的形式, 由表 3.1 可求得(6.3.2)式的反 Laplace 变换

$$c_{Ox}(x, t) = c_{Ox}^b - \frac{i}{nFAD_{Ox}} \times \left[ 2\sqrt{\frac{D_{Ox}t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{Ox}t}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Ox}t}}\right) \right] \quad (6.3.3)$$

$$c_{\text{Rd}}(x, t) = \frac{i}{nFAD_{\text{Rd}}} \left\{ 2\sqrt{\frac{D_{\text{Rd}}t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_{\text{Rd}}t}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Rd}}t}}\right) \right\} \quad (6.3.4)$$

图 6.2 给出了上两式所表示的浓度分布图。因为是恒电流过程,  $\left[\frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}$  与  $\left[\frac{\partial c_{\text{Rd}}(x, t)}{\partial x}\right]_{x=0}$  都应是常数, 所以各曲线在  $x=0$  处的切线相平行。

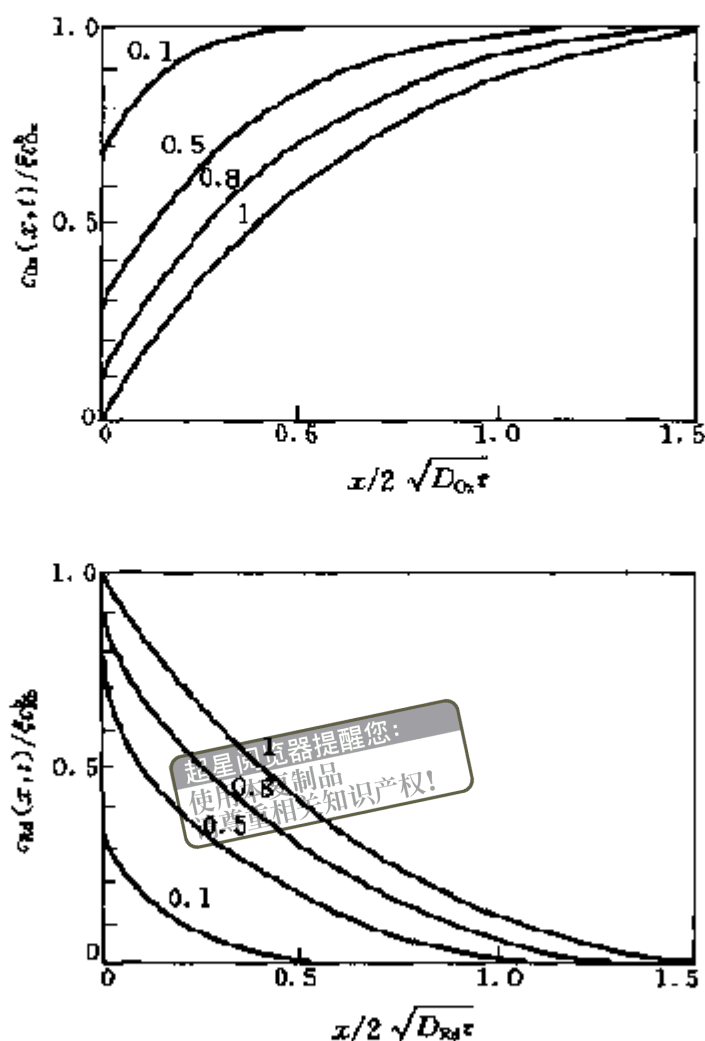


图 6.2 恒电流下不同时刻  $t/\tau$  (图中数字表示) 的浓度图

在(6.3.3)式中令  $x=0$ , 得到表面浓度的表达式

$$c_{Ox}(0, t) = c_{Ox}^b - \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}} \quad (6.3.5)$$

当施加恒电流的时间达到过渡时间  $\tau$  时,  $c_{Ox}(0, t)$  降为零, 这时由 (6.3.5) 式可得到下列表达式

$$\frac{i\sqrt{\tau}}{c_{Ox}^b} = \frac{nFA\sqrt{\pi D_{Ox}}}{2} = 85.5 nA \sqrt{D_{Ox}} \quad (6.3.6)$$

式中面积  $A$  的单位是  $\text{cm}^2$ , 扩散系数  $D_{Ox}$  的单位应是  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。此式称为 Sand 方程<sup>[6]</sup>。适用于恒电流电解情况。利用这一关系式, 在测得过渡时间  $\tau$  后, 可求出扩散系数  $D_{Ox}$ , 如果已知扩散系数可求浓度。

从 (6.3.6) 式解出  $i$ , 代入 (6.3.3) 式, 并稍作变换得

$$\frac{c_{Ox}(x, t)}{c_{Ox}^b} = 1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \left[ \exp(-\lambda_{Ox}^2) - \sqrt{\pi} \lambda_{Ox} \operatorname{erfc}(\lambda_{Ox}) \right], 0 < t \leq \tau \quad (6.3.7)$$

式中

$$\lambda_{Ox} = \frac{x}{2\sqrt{D_{Ox}t}} \quad (6.3.8)$$

若在 (6.3.7) 式中, 令  $x=0$ , 可得到电极表面浓度与溶液本体浓度之比, 即

$$\frac{c_{Ox}(0, t)}{c_{Ox}^b} = 1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}} \quad (6.3.9)$$

用同样的方法可以得到关于  $c_{Rd}(x, t)$  的关系式

$$\frac{c_{Rd}(x, t)}{c_{Ox}^b} = \xi \sqrt{\frac{t}{\tau}} \left[ \exp(-\lambda_{Rd}^2) - \sqrt{\pi} \lambda_{Rd} \operatorname{erfc}(\lambda_{Rd}) \right] \quad (6.3.10)$$

式中:  $\lambda_{Rd} = \frac{x}{2\sqrt{D_{Rd}t}}$ ,  $\xi = \sqrt{D_{Ox}/D_{Rd}}$ , 并有

$$c_{\text{Rd}}(0, t) = \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{\text{Rd}}}} = \xi\sqrt{\frac{t}{\tau}}c_{\text{Ox}}^b \quad (6.3.11)$$

## 6.4 恒电流下的电位响应

### 6.4.1 可逆反应

在可逆电极反应进行时,表面浓度和电极电位之间仍保持能斯特关系(参阅 2.2.4 节)

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}(0, t)} \quad (6.4.1)$$

由(6.3.9)式和(6.3.11)式可得

$$\frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}(0, t)} = \frac{1 - \sqrt{t/\tau}}{\xi\sqrt{t/\tau}} = \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\xi\sqrt{t}} \quad (6.4.2)$$

上式代入(6.4.1)式,并利用  $\xi = \sqrt{D_{\text{Ox}}/D_{\text{Rd}}}$  得

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Rd}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (6.4.3)$$

令

$$\varphi_{\tau/4} = \varphi^{\ominus'} - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Rd}}} \quad (6.4.4)$$

$\varphi_{\tau/4}$  称为四分之一波电位(quarter wave potential)<sup>[7]</sup>, 则

$$\varphi = \varphi_{\tau/4} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}} \quad (6.4.5)$$

可见,在这种恒电流计时电位法中,  $\varphi_{\tau/4}$  等价于电位阶跃伏安法中的半波电位  $\varphi_{1/2}$  (参阅 4.1.2 节的(4.1.44)式)。(6.4.5)式可以用



于鉴别电极反应的可逆性,如果反应可逆,则  $\varphi$  对  $\lg(\frac{\sqrt{\tau}-\sqrt{t}}{\sqrt{t}})$  所作的图形应是一条直线,并且此直线的斜率应该是  $0.059/n$ ,能求出反应电子数  $n$  的数值。

### 6.4.2 完全不可逆反应

对于完全不可逆的阴极反应,其电流  $i$  与电极电位  $\varphi$  之间符合下列关系<sup>[8]</sup>:

$$\frac{i}{nFA} = k_f^\ominus c_{\text{Ox}}(0, t) \exp\left(-\frac{\alpha n_s F \varphi}{RT}\right) \quad (6.4.6)$$

$$\frac{i}{nFA} = k^\ominus c_{\text{Ox}}(0, t) \exp\left[-\frac{\alpha n_s F (\varphi - \varphi^{\ominus'})}{RT}\right] \quad (6.4.7)$$

式中  $n_s$  为速度控制步骤中涉及的反应电子数。将(6.3.9)式代入上面两式得

$$\frac{i}{nFA} = k_f^\ominus c_{\text{Ox}}^b \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \exp\left(-\frac{\alpha n_s F \varphi}{RT}\right) \quad (6.4.8)$$

$$\frac{i}{nFA} = k^\ominus c_{\text{Ox}}^b \left(1 - \sqrt{\frac{t}{\tau}}\right) \exp\left[-\frac{\alpha n_s F (\varphi - \varphi^{\ominus'})}{RT}\right] \quad (6.4.9)$$

上两式稍作变换得

$$\exp\left(\frac{\alpha n_s F \varphi}{RT}\right) = \frac{nFA k_f^\ominus c_{\text{Ox}}^b}{i \sqrt{\tau}} (\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \quad (6.4.10)$$

$$\exp\left[\frac{\alpha n_s F (\varphi - \varphi^{\ominus'})}{RT}\right] = \frac{nFA k^\ominus c_{\text{Ox}}^b}{i \sqrt{\tau}} (\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \quad (6.4.11)$$

分别取对数并整理得

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha n_s F} \left[ \ln \frac{nFA k_f^\ominus c_{\text{Ox}}^b}{i \sqrt{\tau}} + \ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \right] \quad (6.4.12)$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{\alpha n_s F} \left[ \ln \frac{nFAk_t^{\ominus} c_{Ox}^b}{i \sqrt{\tau}} + \ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \right] \quad (6.4.13)$$

如果把上两式中含电流  $i$  的项单独表示出来,就成为

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha n_s F} \left[ \ln \frac{nFAk_t^{\ominus} c_{Ox}^b}{\sqrt{\tau}} - \ln i + \ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \right] \quad (6.4.14)$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{\alpha n_s F} \left[ \ln \frac{nFAk_t^{\ominus} c_{Ox}^b}{\sqrt{\tau}} - \ln i + \ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \right] \quad (6.4.15)$$

显然,对于完全不可逆的还原反应,整个  $\varphi - t$  曲线随着施加电流的增加而向负的方向漂移,漂移量为  $\frac{RT}{\alpha n_s F} \ln i$ 。

如果将(6.4.12)式和(6.4.13)式中的  $\frac{c_{Ox}^b}{i \sqrt{\tau}}$  用 Sand 方程(6.3.6)式代入,则

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha n_s F} \left[ \ln \frac{2k_t^{\ominus}}{\sqrt{\pi D_{Ox}}} + \ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \right] \quad (6.4.16)$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + \frac{RT}{\alpha n_s F} \left[ \ln \frac{2k_t^{\ominus}}{\sqrt{\pi D_{Ox}}} + \ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t}) \right] \quad (6.4.17)$$

与可逆反应(6.4.5)式中  $\varphi$  与  $\ln \frac{\sqrt{\tau} - \sqrt{t}}{\sqrt{t}}$  有线性关系相比,在不可逆情况下,  $\varphi$  则与  $\ln(\sqrt{\tau} - \sqrt{t})$  有线性关系。

### 6.4.3 微电流恒流下的准可逆反应

对于准可逆反应,假定电流阶跃(施加恒电流)前溶液中  $Ox$  和  $Rd$  同时存在,它们的初始浓度分别为  $c_{Ox}^b$  和  $c_{Rd}^b$  依据第二章(2.1.18)式和(2.2.4)式有

$$i = nFAk^{\ominus} \{ c_{Ox}(0, t) \exp[ - \alpha n f(\varphi - \varphi^{\ominus'}) ] - c_{Rd}(0, t) \exp[ (1 - \alpha) n f(\varphi - \varphi^{\ominus'}) ] \} \quad (6.4.18)$$

$$i = i_0 \left\{ \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^b} \exp(-\alpha n f \eta) - \frac{c_{\text{Rd}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}^b} \exp[(1 - \alpha) n f \eta] \right\} \quad (6.4.19)$$

由(6.3.5)式

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b - \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}} \quad (6.4.20)$$

(6.3.11)式是在  $c_{\text{Rd}}^b = 0$  的条件下导出的, 当  $c_{\text{Rd}}^b \neq 0$  时, 应有

$$c_{\text{Rd}}(0, t) = c_{\text{Rd}}^b + \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{\text{Rd}}}} \quad (6.4.21)$$

将(6.4.20)式, (6.4.21)式分别代入(6.4.18)式, (6.4.19)式得

$$\begin{aligned} \frac{i}{nFAk^\ominus} = & \left[ c_{\text{Ox}}^b - \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}} \right] \exp[-\alpha n f (\varphi - \varphi^\ominus)] - \\ & \left[ c_{\text{Rd}}^b + \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{\text{Rd}}}} \right] \exp[(1 - \alpha) n f (\varphi - \varphi^\ominus)] \end{aligned} \quad (6.4.22)$$

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_0} = & \left( 1 - \frac{2i\sqrt{t}}{nFAc_{\text{Ox}}^b\sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}} \right) \exp(-\alpha n f \eta) - \\ & \left( 1 + \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi D_{\text{Rd}}}} \right) \exp[(1 - \alpha) n f \eta] \end{aligned} \quad (6.4.23)$$

可以看出,  $\varphi - t$  关系的(6.4.22)式和  $\eta - t$  关系的(6.4.23)式都是相当复杂的。不过, 在用控制电流方法研究准可逆反应的动力学时, 通常是使用微小的微扰恒电流(也称为微电流恒流法), 这时所引起的电位变化(过电位)很小, 因此(6.4.23)式可以大大简化, 得到过电位与时间之间的线性关系:

当  $|n f \eta| \ll 1$  时

$$\exp(-\alpha n f \eta) \approx 1 - \alpha n f \eta \quad (6.4.24)$$

$$\exp[(1 - \alpha n f \eta)] \approx 1 + (1 - \alpha) n f \eta \quad (6.4.25)$$

同时还应注意到,在微小电流情况下,当时间  $t$  不是很大时,

$$\frac{2i\sqrt{t}}{nFAc_{Ox}^b\sqrt{\pi D_{Ox}}} \ll 1, \quad \frac{2i\sqrt{t}}{nFAc_{Rd}^b\sqrt{\pi D_{Rd}}} \ll 1 \quad (6.4.26)$$

并有  $0 < \alpha < 1$ , 因而

$$|\alpha n f \eta| \ll 1, \quad |(1 - \alpha) n f \eta| \ll 1 \quad (6.4.27)$$

这样,将(6.4.24)式和(6.4.25)式代入(6.4.23)式,并忽略高阶无穷小量

$\frac{2i\sqrt{t}}{nFAc_{Ox}^b\sqrt{\pi D_{Ox}}} \cdot \alpha n f \eta$  和  $\frac{2i\sqrt{t}}{nFAc_{Rd}^b\sqrt{\pi D_{Rd}}} \cdot (1 - \alpha) n f \eta$ , 得

$$\frac{i}{i_0} = - n f \eta - \frac{2i\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{c_{Ox}^b\sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{c_{Rd}^b\sqrt{D_{Rd}}} \right)$$

经整理得

$$- \eta = \frac{RTi}{nF} \left[ \frac{2\sqrt{t}}{nFA\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{c_{Ox}^b\sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{c_{Rd}^b\sqrt{D_{Rd}}} \right) + \frac{i}{i_0} \right] \quad (6.4.28)$$

或者改写成

$$- \eta = \frac{2RTi}{(nF)^2 A \sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{c_{Ox}^b\sqrt{D_{Ox}}} + \frac{1}{c_{Rd}^b\sqrt{D_{Rd}}} \right) \sqrt{t} + \frac{RTi}{nFi_0} \quad (6.4.29)$$

这样,在微电流的条件下,如果以  $\eta$  对  $t$  作图,在时间不是很长时应是一条直线,从该直线在  $\eta$  轴上的截距可以求出交换电流  $i_0$ ,由直线的斜率可以得到扩散系数的一些信息。

### 参考文献

- [1] Murry R W, Reilley C N. J Electroanal Chem, 1962, 3: 182
- [2] Testa A C, Reinmuth W H. Anal Chem, 1961, 33: 1320, 1324
- [3] Berzins T, Delahay P. J Am Chem Soc, 1953, 75: 4205
- [4] Herman H B, Bard A J. Anal Chem, 1963, 35: 1121

- 
- [5] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Method, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 1980, Chap. 7
  - [6] Sand H J S. *Phil Mag*, 1901, 1:45
  - [7] Karaoglanoff Z. *Z Electrochem*, 1906, 12:5
  - [8] Delahay P, Berzinz T. *J Am, Chem Soc*, 1953, 75:2486
  - [9] Brett C M A, Brett A M O. *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, 1993, Chap. 10

## 第七章 电极交流阻抗

前面几章都是用直流电压或直流电流作为控制信号,通过分析它们的暂态响应(随时间变化的响应电流或电位)来研究电极反应。施加直流电信号后一般都使得电极反应偏离平衡状态。本章将要介绍的交流阻抗方法则是施加一个小振幅的交流(一般为正弦波)电压(或电流)信号,使电极电位在平衡电极电位附近微扰,在达到稳定状态后,测量其响应电流(或电压)信号的振幅和相,依此计算出电极的复阻抗。然后根据设想的等效电路,通过阻抗谱的分析和参数拟合,求出电极反应的动力学参数。由于这种方法使用的电信号振幅很小,又是在平衡电极电位附近,因此电流与电极电位之间的关系往往可以线性化,这给动力学参数的测量和分析带来很大方便。此外,交流阻抗还是测量电极/溶液双电层电容和溶液电阻的有效方法。交流阻抗法在电化学研究中得到了广泛的应用。

### 7.1 交流电回路

由于交流阻抗法把研究的电极体系等效成交流回路进行处理,因此首先从分析交流电回路入手。

#### 7.1.1 相角和复阻抗

众所周知,正弦波电压信号可以表示为

$$e = E \sin \omega t \quad (7.1.1)$$

式中  $E$  为振幅,  $\omega$  为角频率,若用  $f$  表示频率,则

$$\omega = 2\pi f \quad (7.1.2)$$

函数(7.1.1)式的坐标表示以及矢量表示见图 7.1。

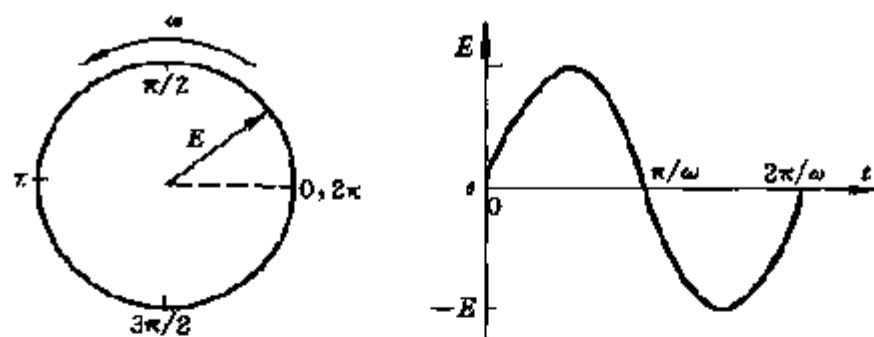


图 7.1 交流电压  $e = E \sin \omega t$  的图形表示

当电压  $e$  加在一个纯电阻  $R$  上时,根据欧姆定律,产生的电流为

$$i = \frac{e}{R} = \frac{E}{R} \sin \omega t \quad (7.1.3)$$

显然这时电流  $i$  与电压  $e$  同相。但是当把电路中的电阻换成电容  $C$  时,产生的电流就会发生相位的变化。因为

$$C = q/e$$

故 
$$q = Ce \quad (7.1.4)$$

$$i = dq/dt = C(de/dt) = C E \omega \cos \omega t$$

即

$$i = \frac{E}{(1/\omega C)} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) = \frac{E}{X_C} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (7.1.5)$$

式中  $X_C = 1/\omega C$  称为容抗。比较(7.1.5)式和(7.1.1)式可以看出,此时电流比电压超前  $\pi/2$ ,也可以反过来说电压比电流滞后  $\pi/2$ 。

更一般地,我们可以把电流响应信号表示成

$$i = I \sin(\omega t + \theta) \quad (7.1.6)$$

式中  $\theta$  称为相角, 或简称为相。把  $e$  和  $i$  表示在矢量图上如图 7.2 所示。为了方便数学处理, 可以把矢量表示转换成复数表示, 图 7.2 的矢量可表示为

$$I = I, E = E \cos \theta - j E \sin \theta = E_1 - j E_j \quad (7.1.7)$$

其中  $j = \sqrt{-1}$ ,  $E_1$  为电压的实部,  $E_j$  为虚部。

$$\text{定义} \quad Z = E/I$$

$Z$  称为复阻抗, 也就是交流阻抗。把前面的  $I$  和  $E$  代入上式得

$$Z = \frac{E_1}{I} - j \frac{E_j}{I} = Z_1 - j Z_j \quad (7.1.8)$$

其中  $Z_1, Z_j$  分别为复阻抗  $Z$  的实部和虚部。由 (7.1.7) 式得

$$\frac{Z_j}{Z_1} = \frac{E_j}{E_1} = \frac{E \sin \theta}{E \cos \theta} = \operatorname{tg} \theta \quad (7.1.9)$$

$$\text{故} \quad \theta = \operatorname{arctg} \left( \frac{E_j}{E_1} \right) \quad (7.1.10)$$

从前面的分析知, 对于纯电阻电路,  $E = IR$ , 对于纯电容电路,  $E = -jIX_C$ , 对于电阻  $R$  和电容  $C$  串联的电路, 则有

$$E = I(R - jX_C) \quad (7.1.11)$$

$$\text{所以此时} \quad \operatorname{tg} \theta = \frac{IX_C}{IR} = \frac{X_C}{R} = \frac{1}{\omega RC} \quad (7.1.12)$$

与复阻抗  $Z$  相对应地, 可以引入一个复导纳的概念, 用  $Y$  表示, 则

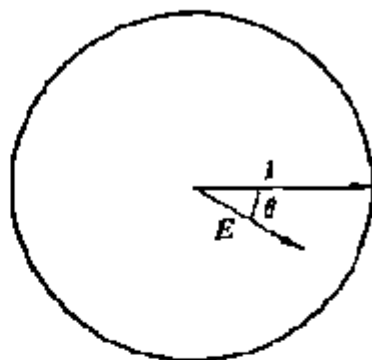


图 7.2 表明电流和电压关系的矢量图



$$Y = 1/Z \quad (7.1.13)$$

### 7.1.2 电解池的等效电路

在施加小振幅的正弦波激发信号时,电池可以看作是一些电阻和电容的某种方式的组合。如果这种电阻、电容和复阻抗元件组成的电路对于同样的激发电信号能产生与实际电池(或电极)同样的响应信号,那么这样一个电路就称为该电池(或电极)的等效电路。更一般地,等效电路可以用一系列的复阻抗元件的串联和并联的组合来构成。图 7.3 是电极等效电路的一个典型例子。其中  $R_0$  代表电解液电阻,并联电路的电容  $C_d$  和阻抗  $Z_f$  分别表示双电层电容和法拉第阻抗(与电极反应时电极/溶液界面电荷传递相对应的阻抗)。这种  $C_d$  和  $Z_f$  的并联意味着电极上通过的总电流一部分用于电极反应(法拉第电流  $i_f$ ),另一部分用于双电层电容充电(充电电流  $i_c$ )。

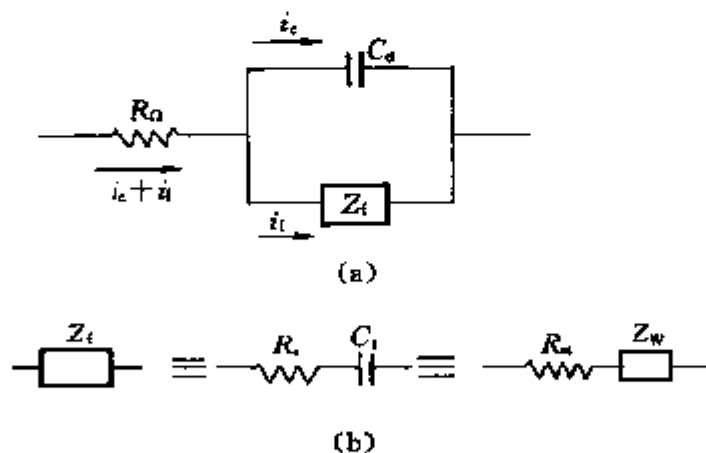


图 7.3 (a)工作电极的等效电路;(b)  $Z_f$  的分解组分

法拉第阻抗  $Z_f$  是本章讨论的中心,电极过程动力学参数都隐含在  $Z_f$  中。因此,求出  $Z_f$  与动力学参数的关系式,将  $Z_f$  分解成具有一定物理意义的一些组分,是本章的关键。关于法拉第阻抗的分解,一般有两种方法,一种是把它分解成电阻  $R_e$  和假电容  $C_i$ ,

的串联组合;另一种是把它分解成电阻  $R_{ct}$  和阻抗  $Z_w$  的串联组合(见图 7.3(b))。把  $Z_f$  分解成  $R_s$  和  $C_s$  只是为了数学处理的方便,它们其实分别代表复阻抗  $Z_f$  的实部和虚部。 $R_{ct}$  和  $Z_w$  则有实际的物理意义, $R_{ct}$  第二章已提到过[见(2.2.7)式],是电荷传递电阻。 $Z_w$  则被认为是与扩散有关的阻抗,称为 Warburg 阻抗。

还应该注意的是,在图 7.3(a)等效电路中的  $R_{\Omega}$  和  $C_d$  类似于理想的电路元件,但  $Z_f$  与一般的电路元件不同,它的阻抗值随频率而变化。其实研究法拉第阻抗的一个主要目的正是要找出  $R_s$  和  $C_s$  对频率的依赖关系,从而获得电化学反应的有关信息。

图 7.3 的等效电路是一种最简单的情况,对于更复杂的电极反应,比如涉及电活性物质的吸附、多步电荷传递或伴随均相化学反应等,有兴趣的读者可参阅文献[1,5~9]。

## 7.2 法拉第阻抗

### 7.2.1 法拉第阻抗的电路特性

按图 7.3(b)将法拉第阻抗  $Z_f$  分解成  $R_s$  和  $C_s$  的串联组合。当电路中通过正弦波电流信号时,法拉第阻抗上的电压降为

$$e = iR_s + (q/C_s) \quad (7.2.1)$$

上式对  $t$  微分有

$$\frac{de}{dt} = R_s \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s} \quad (7.2.2)$$

将正弦波电流表示为

$$i = I \sin \omega t \quad (7.2.3)$$

则

$$\frac{de}{dt} = (R_s I \omega) \cos \omega t + \frac{I}{C_s} \sin \omega t \quad (7.2.4)$$

### 7.2.2 电极反应的法拉第阻抗

一般地,仍设研究的电极反应为



并且 Ox 和 Rd 都是可溶性的。在交流阻抗研究中,一般是在平衡电极电位  $\varphi_i$  上迭加一个交流电微扰,设交流信号电压为  $e$ ,则电极电位可表示为

$$\varphi = \varphi_i + e \quad (7.2.5)$$

另外电极电位又可表示为电流  $i$  以及电极表面氧化剂和还原剂浓度  $c_{\text{Ox}}(0, t)$  和  $c_{\text{Rd}}(0, t)$  的函数,因此

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\partial \varphi}{\partial i} \cdot \frac{di}{dt} + \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial c_{\text{Ox}}(0, t)} \right] \frac{dc_{\text{Ox}}(0, t)}{dt} + \left[ \frac{\partial \varphi}{\partial c_{\text{Rd}}(0, t)} \right] \frac{dc_{\text{Rd}}(0, t)}{dt} \quad (7.2.6)$$

将(7.2.5)式代入上式,并考虑到  $\varphi_i$  为常数得

$$\frac{d\varphi}{dt} = \frac{de}{dt} = \frac{\partial e}{\partial i} \cdot \frac{di}{dt} + \left[ \frac{\partial e}{\partial c_{\text{Ox}}(0, t)} \right] \frac{dc_{\text{Ox}}(0, t)}{dt} + \left[ \frac{\partial e}{\partial c_{\text{Rd}}(0, t)} \right] \frac{dc_{\text{Rd}}(0, t)}{dt}$$

或写成

$$\frac{de}{dt} = R_{\text{ct}} \frac{di}{dt} + \beta_{\text{Ox}} \frac{dc_{\text{Ox}}(0, t)}{dt} + \beta_{\text{Rd}} \frac{dc_{\text{Rd}}(0, t)}{dt} \quad (7.2.7)$$

式中

$$R_{\text{ct}} = \left[ \frac{\partial e}{\partial i} \right]_{c_{\text{Ox}}(0, t), c_{\text{Rd}}(0, t)} \quad (7.2.8)$$

$$\beta_{\text{Ox}} = \left[ \frac{\partial e}{\partial c_{\text{Ox}}(0, t)} \right]_{i, c_{\text{Rd}}(0, t)} \quad (7.2.9)$$

$$\beta_{\text{Rd}} = \left[ \frac{\partial e}{\partial c_{\text{Rd}}(0, t)} \right]_{i, c_{\text{Ox}}(0, t)} \quad (7.2.10)$$

从(7.2.7)式可以看出,要获得  $de/dt$  的表达式,必须先求出  $R_{\text{H}}, \beta_{\text{Ox}}, \beta_{\text{Rd}}$  以及三个时间导数共六个量的表达式,下面逐个进行考查。

根据(7.2.3)式容易求得

$$\frac{di}{dt} = (I \omega) \cos \omega t \quad (7.2.11)$$

另外两个时间导数需要在考虑扩散的情况下进行推导。在本章下面的讨论中,我们将改变电极反应电流的正负习惯。在电化学中,一般总是取还原电流为正,氧化电流为负,这也是本书在此之前一直采用的。这种规定使得电压负移时电流正移,这与电子线路的习惯相反。在本章的讨论中,因为要与基于电子线路的等效电路比较,因此不得不遵从电子线路的习惯,令还原电流为负,氧化电流为正。

在平板电极、线性(一维)扩散、半无限边界条件下,参照 6.2 节的讨论,设  $c_{\text{Rd}}(0, t)$  初始值为  $c_{\text{Rd}}^b$ ,再考虑到上面提到的电流正负号的规定,有:

$$\bar{c}_{\text{Ox}}(0, p) = \frac{c_{\text{Ox}}^b}{p} + \frac{\bar{i}(p)}{nFA \sqrt{D_{\text{Ox}} p}} \quad (7.2.12)$$

$$\bar{c}_{\text{Rd}}(0, p) = \frac{c_{\text{Rd}}^b}{p} - \frac{\bar{i}(p)}{nFA \sqrt{D_{\text{Rd}} p}} \quad (7.2.13)$$

利用卷积定理,对上两式作反 Laplace 变换(参阅 5.2.1 节):

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b + \frac{1}{nFA \sqrt{\pi D_{\text{Ox}}}} \int_0^t \frac{i(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau \quad (7.2.14)$$

$$c_{\text{Rd}}(0, t) = c_{\text{Rd}}^b - \frac{1}{nFA \sqrt{\pi D_{\text{Rd}}}} \int_0^t \frac{i(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau \quad (7.2.15)$$

由(7.2.3)式有

$$i(t-\tau) = I \sin[\omega(t-\tau)] = I(\sin \omega t \cos \omega \tau - \cos \omega t \sin \omega \tau)$$

还应注意,交流阻抗方法是一种稳态研究方法,在施加激发信号相当长时间、系统达到稳态后才开始测量响应信号,因此(7.2.14)式和(7.2.15)式中的积分上限  $t$  可以令其为  $\infty$ ,这样:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{i(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau &= I \int_0^\infty \frac{\sin \omega t \cos \omega \tau - \cos \omega t \sin \omega \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau \\ &= I \sin \omega t \int_0^\infty \frac{\cos \omega \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau - I \cos \omega t \int_0^\infty \frac{\sin \omega \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau \end{aligned} \quad (7.2.16)$$

利用数学公式:

$$\int_0^\infty t^{x-1} \cos t \, dt = \cos\left(\frac{\pi x}{2}\right) \Gamma(x) \quad (x > 0) \quad (7.2.17)$$

$$\int_0^\infty t^{x-1} \sin t \, dt = \sin\left(\frac{\pi x}{2}\right) \Gamma(x) \quad (x > 0) \quad (7.2.18)$$

则有

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{\cos \omega \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau &= \frac{1}{\sqrt{\omega}} \int_0^\infty (\omega \tau)^{(\frac{1}{2}-1)} \cos \omega \tau d(\omega \tau) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\omega}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\pi} = \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} \end{aligned} \quad (7.2.19)$$

同理有

$$\int_0^\infty \frac{\sin \omega \tau}{\sqrt{\tau}} d\tau = \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} \quad (7.2.20)$$

将(7.2.19)式和(7.2.20)式代入(7.2.16)式得

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t \frac{i(t-\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau = I \sin \omega t \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} - I \cos \omega t \sqrt{\frac{\pi}{2\omega}} \quad (7.2.21)$$

因此(7.2.14)式和(7.2.15)式可表示如下:

$$c_{\text{Ox}}(0, t) = c_{\text{Ox}}^b + \frac{I}{nFA \sqrt{2\omega D_{\text{Ox}}}} (\sin \omega t - \cos \omega t) \quad (7.2.22)$$

$$c_{\text{Rd}}(0, t) = c_{\text{Rd}}^b - \frac{I}{nFA \sqrt{2\omega D_{\text{Rd}}}} (\sin \omega t - \cos \omega t) \quad (7.2.23)$$

这样:

$$\frac{dc_{\text{Ox}}(0, t)}{dt} = \frac{I}{nFA \sqrt{2D_{\text{Ox}}}} (\cos \omega t + \sin \omega t) \quad (7.2.24)$$

$$\frac{dc_{\text{Rd}}(0, t)}{dt} = -\frac{I}{nFA \sqrt{2D_{\text{Rd}}}} (\cos \omega t + \sin \omega t) \quad (7.2.25)$$

将(7.2.11)式、(7.2.24)式、(7.2.25)式代入(7.2.7)式得

$$\frac{de}{dt} = \left( R_{\text{ct}} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right) I \omega \cos \omega t + I \sigma \sqrt{\omega} \sin \omega t \quad (7.2.26)$$

式中

$$\sigma = \frac{1}{nFA \sqrt{2}} \left( \frac{\beta_{\text{Ox}}}{\sqrt{D_{\text{Ox}}}} - \frac{\beta_{\text{Rd}}}{\sqrt{D_{\text{Rd}}}} \right) \quad (7.2.27)$$

比较(7.2.26)式与(7.2.4)式可以发现

$$R_s = R_{\text{ct}} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (7.2.28)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma \sqrt{\omega}} \quad (7.2.29)$$

这样,按照前面的复阻抗表示方法,法拉第阻抗可表示为

$$Z_f = R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (7.2.30)$$

上式的推导中利用了

$$\frac{1}{\omega C_s} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (7.2.31)$$

如果按照图 7.3(b)中法拉第阻抗的第二种分解方法,即分解成  $R_{ct}$  和  $Z_w$ ,则由(7.2.30)式容易得到

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (7.2.32)$$

### 7.2.3 由法拉第阻抗求动力学参数

前面推导出的法拉第阻抗(7.2.30)式包含参数  $R_{ct}, \beta_{ox}, \beta_{rd}$ , 要利用它求电极反应动力学参数,必须找出这三个参数与动力学参数的关系。

根据第二章的(2.2.4)式,并考虑到本章以氧化电流为正的规定:

$$-\frac{i}{i_0} = \frac{c_{ox}(0,t)}{c_{ox}^b} \exp(-\alpha n f \eta) - \frac{c_{rd}(0,t)}{c_{rd}^b} \exp[(1-\alpha) n f \eta] \quad (7.2.33)$$

由于交流阻抗实验中使用的交流信号振幅很小,电极反应在平衡附近微扰,所以  $\eta$  值的振幅很小,故可取:

$$\exp(-\alpha n f \eta) \approx 1 - \alpha n f \eta, \exp[(1-\alpha) n f \eta] \approx 1 + (1-\alpha) n f \eta \quad (7.2.34)$$

代入(7.2.33)式得

$$-\frac{i}{i_0} = \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^b} - \frac{c_{\text{Rd}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}^b} - anf\eta \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^b} - (1-a)nf\eta \frac{c_{\text{Rd}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}^b} \quad (7.2.35)$$

同时,电极表面 Ox 和 Rd 的浓度也必定在平衡浓度  $c_{\text{Ox}}^b$  和  $c_{\text{Rd}}^b$  附近微扰变化,因此  $c_{\text{Ox}}(0, t)/c_{\text{Ox}}^b$  和  $c_{\text{Rd}}(0, t)/c_{\text{Rd}}^b$  都接近于 1, (7.2.35)式右端后两项就是无穷小量与接近 1 的量的乘积,这样可取

$$anf\eta \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^b} \approx anf\eta; \quad (1-a)nf\eta \frac{c_{\text{Rd}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}^b} \approx (1-a)nf\eta \quad (7.2.36)$$

将(7.2.36)式代入(7.2.35)式得

$$-\frac{i}{i_0} = \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^b} - \frac{c_{\text{Rd}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}^b} - nf\eta$$

所以

$$\eta = \varphi - \varphi_{\text{eq}} = \frac{RT}{nF} \left[ \frac{c_{\text{Ox}}(0, t)}{c_{\text{Ox}}^b} - \frac{c_{\text{Rd}}(0, t)}{c_{\text{Rd}}^b} + \frac{i}{i_0} \right] \quad (7.2.37)$$

上式中利用了  $f = F/RT$ , 这样:

$$R_{\text{ct}} = \frac{\partial \varphi}{\partial i} = \frac{\partial \eta}{\partial i} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (7.2.38)$$

$$\beta_{\text{Ox}} = \frac{\partial \varphi}{\partial c_{\text{Ox}}(0, t)} = \frac{\partial \eta}{\partial c_{\text{Ox}}(0, t)} = \frac{RT}{nFc_{\text{Ox}}^b} \quad (7.2.39)$$

$$\beta_{\text{Rd}} = \frac{\partial \varphi}{\partial c_{\text{Rd}}(0, t)} = \frac{\partial \eta}{\partial c_{\text{Rd}}(0, t)} = -\frac{RT}{nFc_{\text{Rd}}^b} \quad (7.2.40)$$

将(7.2.39)式、(7.2.40)式代入(7.2.27)式得

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}(nF)^2 A} \left[ \frac{1}{\sqrt{D_{\text{Ox}} c_{\text{Ox}}^b}} + \frac{1}{\sqrt{D_{\text{Rd}} c_{\text{Rd}}^b}} \right] \quad (7.2.41)$$



这样,通过关系式(7.2.38)式和(7.2.41)式,可以把法拉第阻抗(7.2.30)式与交换电流  $i_0$  以及扩散系数  $D_{Ox}$ ,  $D_{Rd}$  等联系起来。

如果实验测得不同频率  $\omega$  下的一系列  $R_s, 1/\omega C_s$  值(其实就是  $Z_f$  的实部和虚部),根据(7.2.28)式和(7.2.31)式,将  $R_s$  对  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  和  $\frac{1}{\omega C_s}$  对  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  作图,应该得到两条直线(图 7.4),直线的斜率为  $\sigma$ ,  $R_s$  在电阻轴上的截距为  $R_{ct}$ , 然后根据(7.2.38)式可求出交换电

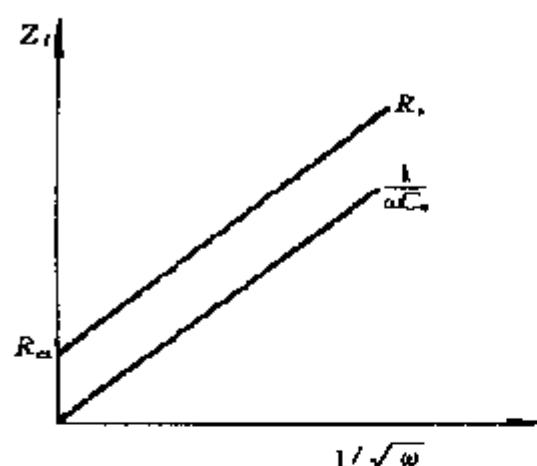


图 7.4 法拉第阻抗与频率的关系

流  $i_0$  即

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{ct}} \quad (7.2.42)$$

从斜率  $\sigma$  可以获取  $D_{Ox}$ ,  $D_{Rd}$  的某些信息。

#### 7.2.4 法拉第阻抗的矢量图

由  $Z_f$  和  $Z_w$  的复数表达式(7.2.30)式和(7.2.32)式,很容易在复平面上画出它们的矢量图(见图 7.5)。

$$\tan \theta_f = \frac{\sigma/\sqrt{\omega}}{\sigma/\sqrt{\omega} + R_{ct}} \quad (7.2.43)$$

$$\tan \theta_w = \frac{\sigma/\sqrt{\omega}}{\sigma/\sqrt{\omega}} = 1 \quad (7.2.44)$$

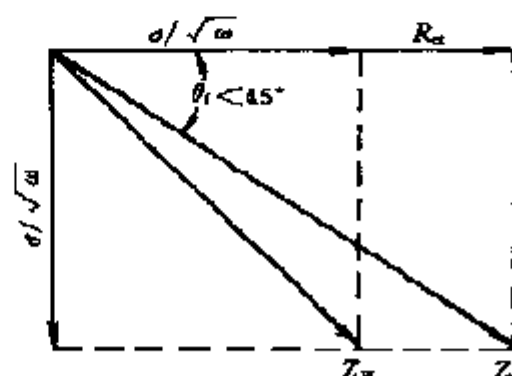


图 7.5 法拉第阻抗的矢量表示

即

$$\theta_f = \arctan \frac{1}{\omega R_s C_s} = \arctan \frac{\sigma/\sqrt{\omega}}{\sigma/\sqrt{\omega} + R_{ct}}$$

$$\theta_w = \pi/4$$

显然,一般情况下

$$\theta_f < \pi/4$$

如果电极反应为交换电流很大的可逆反应,由(7.2.38)式知  $R_{ct} \approx 0$ , 因而  $Z_f = Z_w$ ,  $\theta_f = \pi/4$ ; 如果交换电流很小,则  $\theta_f$  亦很小。由此可见,根据  $Z_f$  的矢量图可以粗略地估计电极反应的可逆性以及反应进行的快慢。

### 7.3 交流阻抗测量结果的分析

前面着重讨论了法拉第阻抗、它的组成以及与电极反应动力学参数的关系,但实际上测量得到的电极交流阻抗(交流阻抗的实验测量方法请参阅文献[9]),还不可避免地包含电解液电阻和双电层电容的影响。现在的问题是,如果可以单独地测量出溶液电阻  $R_\Omega$  和双电层电容  $C_d$ ,那么如何从测量的交流阻抗数据消去  $R_\Omega$  和  $C_d$  的影响? 更进一步地,如何从交流阻抗的测量结果直接解析出  $R_\Omega$ ,  $C_d$  和各动力学参数? 下面分别进行讨论。

#### 7.3.1 电极交流阻抗的分解

如果电极交流阻抗是用交流电桥测量的,则测量的结果为串联的电阻  $R_B$  和电容  $C_B$ ; 如果是用锁相放大器(或频率响应分析仪)测量的,则结果可表示为

$$Z = Z_i - jZ_j \quad (7.3.1)$$

这两种结果之间有下列关系

$$Z_i = R_B \quad (7.3.2)$$

$$Z_j = 1/\omega C_B \quad (7.3.3)$$

下面先对  $R_B$  和  $C_B$  进行分析。根据图 7.3(a) 的等效电路, 溶液电阻  $R_\Omega$  很容易从测量的交流阻抗中除去,

$$R'_B = R_B - R_\Omega \quad (7.3.4)$$

这样串联的  $R'_B$  和  $C_B$  应该与并联的  $C_d$  和  $Z_f$  等效。要消除  $C_d$ , 应先将  $R'_B$  和  $C_B$  转换成等效的并联电阻  $R_p$  与电容  $C_p$ , 然后可以从  $C_p$  中减去  $C_d$ , 整个处理的过程如图 7.6 所示。

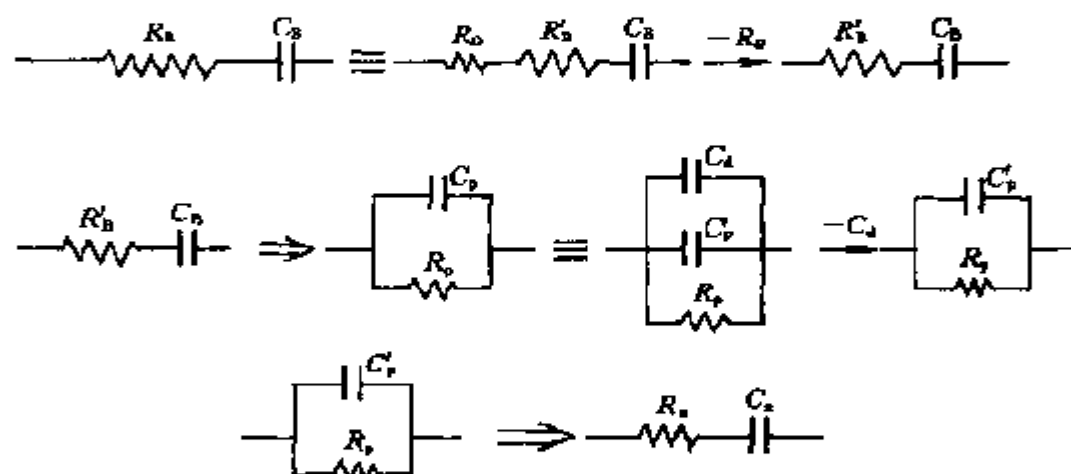
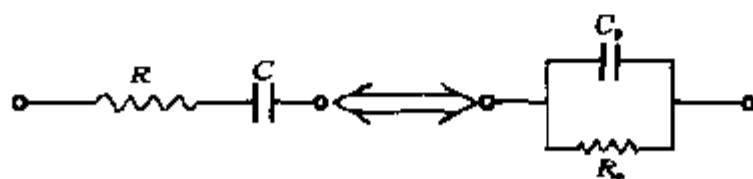


图 7.6 从  $R_B$  和  $C_B$  中除去  $R_\Omega$  和  $C_d$  的分析程序图

上面提到将  $R'_B$  和  $C_B$  转换成等效的并联电阻  $R_p$  与电容  $C_p$  的问题, 这里讨论转换的方法和结果。为书写方便, 讨论将串联回路的电阻  $R$  和电容  $C$  转换成等效的并联  $R_p$  与  $C_p$ , 即



$R$  与  $C$  串联回路的总阻抗为

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C} \quad (7.3.5)$$

$R_p$  与  $C_p$  并联回路的总阻抗  $Z$  有关系:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \quad (7.3.6)$$

将(7.3.5)式取倒数,再乘以  $\left(R + j \frac{1}{\omega C}\right)$ ,经简化得

$$\frac{1}{Z} = \frac{\omega^2 RC^2}{(\omega RC)^2 + 1} + j \frac{\omega C}{(\omega RC)^2 + 1} \quad (7.3.7)$$

比较(7.3.6)式和(7.3.7)式得

$$R_p = R \cdot \left[ 1 + \frac{1}{(\omega RC)^2} \right] \quad (7.3.8)$$

$$C_p = \frac{C}{(\omega RC)^2 + 1} \quad (7.3.9)$$

另外如果将(7.3.6)式取倒数得:

$$Z = \frac{R_p}{(\omega R_p C_p)^2 + 1} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{(\omega R_p C_p)^2 + 1} \quad (7.3.10)$$

比较(7.3.5)式和(7.3.10)式可得到由  $R_p, C_p$  转换成  $R, C$  的关系式:

$$R = \frac{R_p}{(\omega R_p C_p)^2 + 1} \quad (7.3.11)$$

$$C = C_p \left[ 1 + \frac{1}{(\omega R_p C_p)^2} \right] \quad (7.3.12)$$

这样由(7.3.8)式和(7.3.9)式可以将串联电路的  $R, C$  转换成并联电路的  $R_p, C_p$ ; (7.3.11)式和(7.3.12)式则可以把并联电路的

$R_p, C_p$ 转换成串联电路的  $R, C$ 。

把上述关系运用于图 7.6 中的各等效电路参数,有

$$C_p = \frac{C_B}{(\omega R'_B C_B)^2 + 1} \quad (7.3.13)$$

$$R_p = R'_B \left[ 1 + \frac{1}{(\omega R'_B C_B)^2} \right] \quad (7.3.14)$$

$$C'_p = C_p - C_d = \frac{C_B}{(\omega R'_B C_B)^2 + 1} - C_d \quad (7.3.15)$$

$$R_s = \frac{R_p}{(\omega R_p C'_p)^2 + 1} \quad (7.3.16)$$

$$C_s = C'_p \left[ 1 + \frac{1}{(\omega R_p C'_p)^2} \right] \quad (7.3.17)$$

这样,从测量的  $R_B, C_B$ ,经过上述一系列变换,就可以除去  $R_d, C_d$  的影响,求得法拉第阻抗的  $R_s, C_s$  值。这样图 7.3(a)的等效电路中的  $Z_f$  就可以用  $R_s, C_s$  的串联电路来代替(图 7.7)。

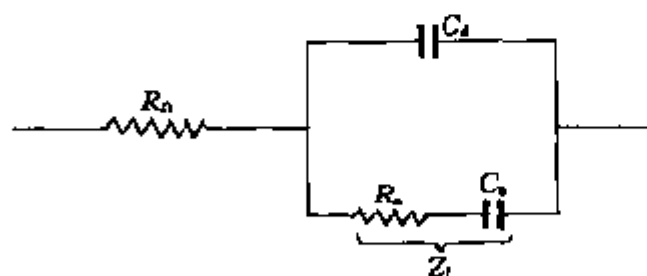


图 7.7 用  $R_s, C_s$  代替  $Z_f$  的等效电路图

### 7.3.2 复平面图形分析

本节将根据图 7.7 的等效电路,讨论电极总交流阻抗  $Z$  的实部  $Z_r$  和虚部  $Z_i$  与等效电路各参数以及各电极过程动力学参数之

间的函数关系。并借助交流阻抗的复数表示,在复平面图上进行分析。由图 7.7 知

$$Z_f = R_s - j \frac{1}{\omega C_s} \quad (7.3.18)$$

总阻抗

$$\begin{aligned} Z &= R_0 + \frac{1}{(1/Z_f) + j\omega C_d} = R_0 + \frac{Z_f}{1 + j\omega C_d Z_f} \\ &= R_0 + \frac{R_s - j(1/\omega C_s)}{[1 + (C_d/C_s)] + j\omega C_d R_s} \end{aligned}$$

即:

$$Z = R_0 + \frac{R_s - j \left[ \frac{1}{\omega C_s} \left( 1 + \frac{C_d}{C_s} \right) + \omega C_d R_s^2 \right]}{\left( 1 + \frac{C_d}{C_s} \right)^2 + (\omega C_d R_s)^2} \quad (7.3.19)$$

比较(7.3.19)式与(7.3.1)式得

$$Z_i = R_0 + \frac{R_s}{\left( 1 + \frac{C_d}{C_s} \right)^2 + (\omega C_d R_s)^2} \quad (7.3.20)$$

$$Z_j = \frac{\frac{1}{\omega C_s} \left( 1 + \frac{C_d}{C_s} \right) + \omega C_d R_s^2}{\left( 1 + \frac{C_d}{C_s} \right)^2 + (\omega C_d R_s)^2} \quad (7.3.21)$$

将  $R_s$  和  $C_s$  的表达式(7.2.28)式和(7.2.29)式代入(7.3.20)式和(7.3.21)式

$$Z_i = R_0 + \frac{R_{cl} + (\sigma/\sqrt{\omega})}{\left( 1 + C_d \sigma \sqrt{\omega} \right)^2 + \omega^2 C_d^2 [R_{cl} + (\sigma/\sqrt{\omega})]^2} \quad (7.3.22)$$

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

$$Z_j = \frac{\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 + C_d \sigma \sqrt{\omega}) + \omega C_d [R_{ct} + (\sigma/\sqrt{\omega})]^2}{(1 + C_d \sigma \sqrt{\omega})^2 + \omega^2 C_d^2 [R_{ct} + (\sigma/\sqrt{\omega})]^2} \quad (7.3.23)$$

可以看出,  $Z_i$  和  $Z_j$  都随频率  $\omega$  而变。

下面进行复平面图形分析。这种方法是:对于一系列不同频率下测得的交流阻抗值,作其  $Z_j$  对  $Z_i$  的复平面图,然后根据图形的特点,获取电极和电极反应的各种参数。

由于(7.3.22)式和(7.3.23)式函数形式相当复杂,直接分析有一定的困难。在低频和高频极限情况下,两式可以得到简化,因此下面从低频和高频极限情况进行分析。

#### (1) 低频极限

当  $\omega \rightarrow 0$  时,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} (1 + C_d \sigma \sqrt{\omega}) = 1$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}})^2 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \omega C_d^2 (\sqrt{\omega} R_{ct} + \sigma)^2 = 0$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} (1 + C_d \sigma \sqrt{\omega}) + \omega C_d \left( R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \right)^2 \right\} =$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \left\{ \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + C_d \sigma^2 + \omega C_d R_{ct}^2 + 2 \sqrt{\omega} C_d R_{ct} \sigma + C_d \sigma^2 \right\} =$$

$$\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + 2 C_d \sigma^2$$

把这些极限代入(7.3.22)式和(7.3.23)式得

$$Z_i = R_{\Omega} + R_{ct} + \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (7.3.24)$$

$$Z_j = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} + 2 C_d \sigma^2 \quad (7.3.25)$$

两式相减消去  $\omega$  项得

$$Z_i = Z_j - R_{\Omega} - R_{ct} + 2 C_d \sigma^2 \quad (7.3.26)$$

因此,在频率很低的极限情况下, $Z_j$ 对 $Z_i$ 的图(图 7.8)应该是一条直线,其斜率为 1。

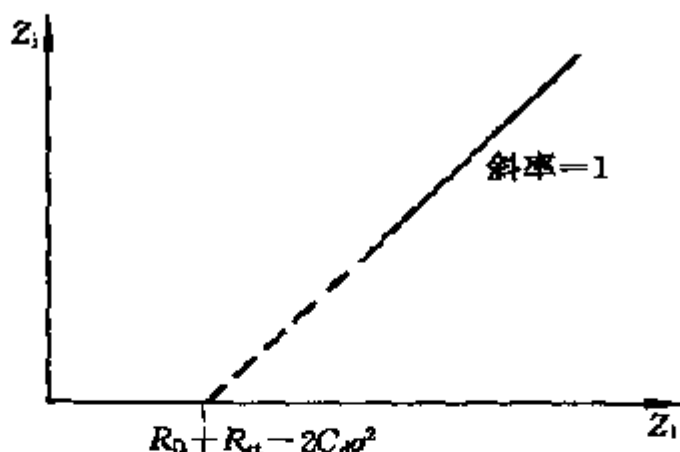


图 7.8 低频区交流阻抗的复平面图

从(7.3.24)式和(7.3.25)式可以看出, $Z_i$ 和 $Z_j$ 中与频率有关的项均来自 Warburg 阻抗,因此可以认为, $Z_j$ 对 $Z_i$ 的这种线性关系是扩散控制电极过程的一个特征。另外, $Z_j$ 和 $Z_i$ 都随频率的增加而减少,因而图 7.8 中的直线随频率的增加向左下方延伸。但当频率增加到一定程度后,推导(7.3.26)式的前提不再成立,因此(7.3.26)式的线性关系将随 $\omega$ 的增加而逐渐偏离。 $Z_j$ 对 $Z_i$ 图的直线部分外推到 $Z_i$ 轴的截距应为 $R_0 + R_{ct} - 2C_d\sigma^2$ 。

## (2) 高频极限

在高频极限下,即 $\omega$ 很大时, $\sigma/\sqrt{\omega} \rightarrow 0$ ,由(7.2.30)式知

$$Z_t = R_{ct}$$

这时的复阻抗很容易依据(7.3.10)式写出:

$$Z = R_0 + \frac{R_{ct}}{(\omega R_{ct} C_d)^2 + 1} - j \frac{\omega R_{ct}^2 C_d}{(\omega R_{ct} C_d)^2 + 1} \quad (7.3.27)$$

故

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!



$$Z_i = R_\Omega + \frac{R_{ct}}{(\omega R_{ct} C_d)^2 + 1} \quad (7.3.28)$$

$$Z_j = \frac{\omega R_{ct}^2 C_d}{(\omega R_{ct} C_d)^2 + 1} \quad (7.3.29)$$

从以上两式中消去  $\omega$ , 可导出  $Z_j$  和  $Z_i$  的关系。由(7.3.28)式有

$$\frac{R_{ct}}{(\omega R_{ct} C_d)^2 + 1} = Z_i - R_\Omega \quad (7.3.30)$$

$$(\omega R_{ct} C_d)^2 = \frac{R_{ct}}{Z_i - R_\Omega} - 1 \quad (7.3.31)$$

将(7.3.29)两端平方

$$Z_j^2 = \left[ \frac{R_{ct}}{(\omega R_{ct} C_d)^2 + 1} \right]^2 (\omega R_{ct} C_d)^2 \quad (7.3.32)$$

将(7.3.30)式和(7.3.31)式代入(7.3.32)式得

$$Z_j^2 = (Z_i - R_\Omega) R_{ct} - (Z_i - R_\Omega)^2 \quad (7.3.33)$$

移项  $Z_j^2 + (Z_i - R_\Omega)^2 - (Z_i - R_\Omega) R_{ct} = 0$

配方得  $Z_j^2 + (Z_i - R_\Omega - \frac{1}{2} R_{ct})^2 = \left( \frac{1}{2} R_{ct} \right)^2$

这是一个圆的方程,其圆心位于  $(R_\Omega + \frac{1}{2} R_{ct}, 0)$ , 半径为  $\frac{1}{2} R_{ct}$ 。由于  $Z_j$  通常为正值,故复平面阻抗图为上半圆(见图 7.9)。

图 7.9 中  $Z_j$  的来源是双层电容  $C_d$ , 当  $\omega \rightarrow \infty$  时,  $C_d$  对阻抗的贡献  $1/\omega C_d$  趋于零, 因此总阻抗只剩  $R_\Omega$ , 这就是半圆与  $Z_i$  轴的左端交点。当  $\omega$  从极高频逐渐降低时,  $Z_j$  逐渐增大, 但当降得很低时,  $C_d$  又会产生很大的容抗, 致使测量阻抗时其表现类似于断路, 总阻抗表现为  $R_\Omega + R_{ct}$ , 此即半圆与  $Z_i$  轴的右端交点。其实对于实际电极反应的交流阻抗, 频率较低时扩散阻抗已不可忽略, 复平

面图在频率较低时将偏离圆形,在很低频率时转换成前面讨论的低频极限情况,即变成一条与  $Z_i$  轴成  $45^\circ$  角的直线(见后面的图 7.10)。

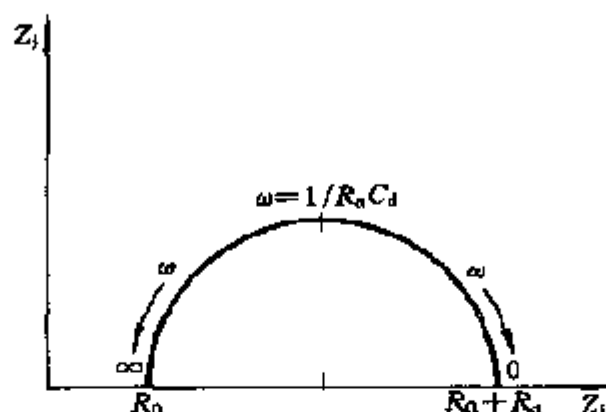


图 7.9 无扩散阻抗时的交流阻抗复平面图

上面分析了图 7.9 复平面图的物理意义,下面再从数学的角度进行讨论。从(7.3.28)式可以清楚地看出,  $Z_j$  随频率的增加而减小,当  $\omega \rightarrow \infty$  时,  $Z_i \rightarrow R_0$ , (7.3.29) 式没有那么直观,但当  $\omega \rightarrow 0$  或  $\omega \rightarrow \infty$  时  $Z_j \rightarrow 0$  也是显而易见的。这是因为,当  $\omega \rightarrow 0$  时 (7.3.29) 式右端分母趋于 1,分子趋于 0,故其值为零;当  $\omega \rightarrow \infty$  时分母中的 1 可忽略,  $Z_j \rightarrow 1/\omega C_d$ ,故  $\omega \rightarrow \infty$  时  $Z_j \rightarrow 0$ 。现在关键是要分析  $\omega$  处于 0 与  $\infty$  之间时  $Z_j$  随  $\omega$  的变化。为此这里把 (7.3.29) 式重新写为

$$Z_j(\omega) = \frac{R_{ct}^2 C_d \omega}{(R_{ct} C_d \omega)^2 + 1} \quad (7.3.34)$$

为了考察  $Z_j$  随  $\omega$  变化的情况,将上式对  $\omega$  求导:

$$\frac{dZ_j(\omega)}{d\omega} = R_{ct}^2 C_d \frac{1 - (R_{ct} C_d \omega)^2}{[(R_{ct} C_d \omega)^2 + 1]^2} \quad (7.3.35)$$

显然,当  $\omega < 1/(R_{ct} C_d)$  时,  $dZ_j/d\omega > 0$ ,  $Z_j(\omega)$  为升函数,即  $Z_j$

随  $\omega$  的增加而增加,这就是图 7.9 右半部分的情况。

当  $\omega = 1/(R_{ct}C_d)$  时,  $dZ_j/d\omega = 0$ ,  $Z_j(\omega)$  有极大值  $R_{ct}/2$ , 这就是图 7.9 中半圆的顶点。

当  $\omega > 1/(R_{ct}C_d)$  时,  $dZ_j/d\omega < 0$ ,  $Z_j$  随  $\omega$  的增加而减小,这是图 7.9 左半部分的情况。

根据以上分析,从测量得到的  $Z_j$  对  $Z_i$  所作图中的半圆可以求得  $R_{\Omega}$ ,  $R_{ct}$ ,  $C_d$  值,过程如下:半圆在  $\omega \rightarrow \infty$  端(左端)与  $Z_i$  轴交点为  $R_{\Omega}$ ,从半圆的半径(最高点的  $Z_j$  值)可求出  $R_{ct}$  ( $R_{ct}$  等于半径的两倍),再根据最高点处的  $\omega$  值,  $\omega_b$ , 利用以下关系式求出  $C_d$ :

$$C_d = 1/(R_{ct}\omega_b) \quad (7.3.36)$$

### 7.3.3 实际电化学体系的复平面图

在实际的电化学体系中,交流阻抗复平面图的图形往往是上一节所讨论的两种极限情况的结合,如图 7.10 所示。在高频区,为界面电荷转移动力学( $R_{ct}$ )控制的半圆形,极低频区为扩散( $Z_w$ )控制的直线,介于两者之间的部分为混合控制区。至于在什么频率以上图形表现为半圆,什么频率以下图形表现为直线则与

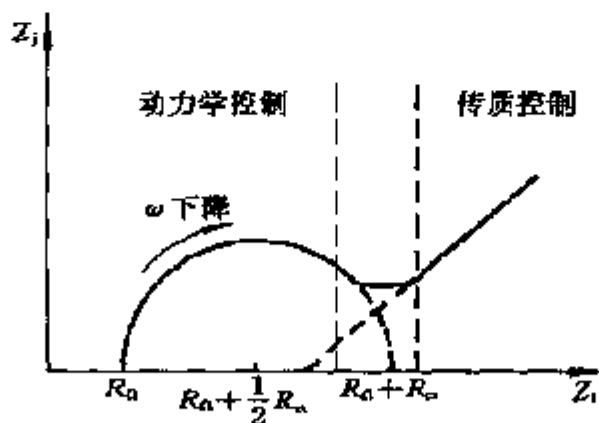


图 7.10 全频率范围的交流阻抗复平面图

具体电化学体系有关。下面看两个极端的实例,一个是反应  $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{Hg})$ , 它的  $R_{ct}$  较大, 放电过程直到频率很低时仍为界面电荷转移步骤所控制。图 7.11(a) 为这一反应的复平面阻抗图<sup>[11]</sup>,  $\omega$  降低到 1Hz 图形仍为半圆, 降至 0.02 Hz 才转向直线。再看反应  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$ , 其复平面阻抗图如图 7.11(b) 所示, 因其  $R_{ct}$  很小, 所以在频率从极低频升至 20Hz 电极反应仍表现为扩散控制, 阻抗图表现为一条直线<sup>[11]</sup>。

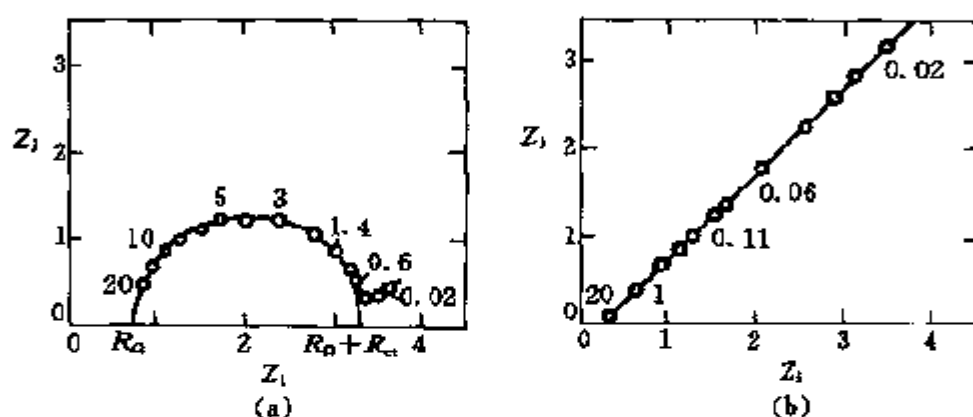


图 7.11 实际电化学体系的交流阻抗复平面图  
图内数字表示频率(单位 kHz)

## 7.4 阻抗图的半圆旋转现象

在实际电化学体系的交流阻抗研究中,除了在低频区因扩散阻抗的出现使阻抗半圆发生变形外,还常常碰到阻抗半圆向下压扁的现象,这就是通常所谓阻抗半圆旋转现象,例如在 Pt, Pd 等金属电极上氧析出反应的交流阻抗<sup>[12]</sup>。出现这种现象的原因一般认为与电极/电解液界面双电层的性质有关,比如电极表面粗糙引起双电层中电场不均匀等。这种阻抗半圆旋转的现象可以利用使双电层电容  $C_d$  再并联一个与频率成反比的阻抗的等效电路来解释,如图 7.12 所示。

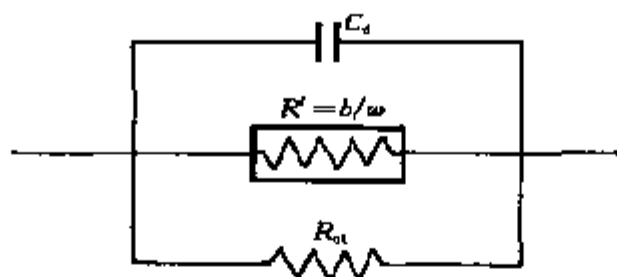


图 7.12 阻抗半圆旋转的等效电路

下面对图 7.12 等效电路的阻抗图进行分析。

图 7.12 等效电路的复数导纳  $Y$  和复数阻抗  $Z$  可以分别表示为

$$Y = Y_i + jY_j = \left( \frac{\omega}{b} + \frac{1}{R_{ct}} \right) + j\omega C_d = \sigma e^{j\theta} \quad (7.4.1)$$

$$Z = Z_i - jZ_j = \frac{1}{Y} = \frac{1}{\sigma} e^{-j\theta} = \rho e^{-j\theta} \quad (7.4.2)$$

(1) 采用极坐标进行分析

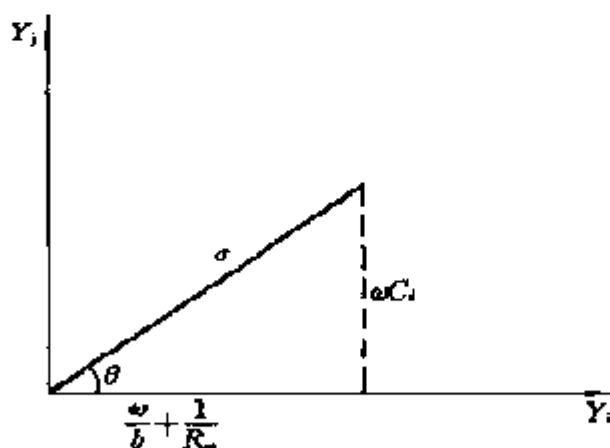


图 7.13 导纳的极坐标表示

(7.4.1) 式导纳  $Y$  的极坐标表示见图 7.13, 从图 7.13 和 (7.4.1) 式很容易得出:

$$\sigma = \frac{\omega C_d}{\sin \theta} \quad (7.4.3)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\omega R_{ct} b C_d}{\omega R_{ct} + b} \quad (7.4.4)$$

从(7.4.4)式求出  $\omega$  :

$$\omega = \frac{b \operatorname{tg} \theta}{R_{ct} (b C_d - \operatorname{tg} \theta)} \quad (7.4.5)$$

(7.4.3)式为导纳  $Y$  的模  $\sigma$ , 其倒数为阻抗  $Z$  的模  $\rho$ , 再把(7.4.5)式中的  $\omega$  代入, 得

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{\sin \theta}{\omega C_d} = \frac{\sin \theta}{b C_d \operatorname{tg} \theta} R_{ct} (b C_d - \operatorname{tg} \theta)$$

$$\text{即} \quad \rho = R_{ct} \left( \cos \theta - \frac{1}{b C_d} \sin \theta \right) \quad (7.4.6)$$

$$\text{令} \quad \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{b C_d} \quad (7.4.7)$$

则

$$\rho = R_{ct} (\cos \theta - \operatorname{tg} \alpha \sin \theta) = \frac{R_{ct}}{\cos \alpha} (\cos \theta \cos \alpha - \sin \theta \sin \alpha)$$

$$\text{即} \quad \rho = \frac{R_{ct}}{\cos \alpha} \cos(\theta + \alpha) \quad (7.4.8)$$

(7.4.8)式是一个绕极轴旋转  $\alpha$  角的极坐标圆的方程, 其直径为  $R_{ct}/\cos \alpha$  (见图 7.14), 显然, 此圆与极轴  $ox$  相交的弦长为  $R_{ct}$ 。

(2) 采用直角坐标进行分析

由(7.4.1)式和(7.4.2)式可以求出阻抗的实部和虚部:

$$Z_i = \frac{b R_{ct} (\omega R_{ct} + b)}{(\omega R_{ct} + b)^2 + (\omega b R_{ct} C_d)^2} \quad (7.4.9)$$

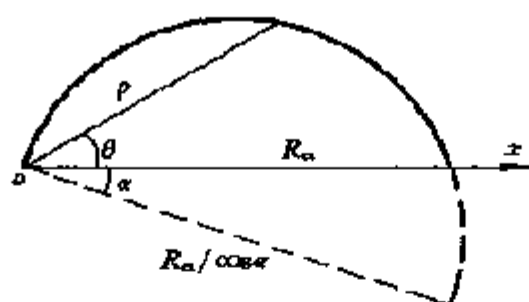


图 7.14 阻抗图半圆旋转的图形表示

$$Z_j = \frac{\omega b^2 R_{ct}^2 C_d}{(\omega R_{ct} + b)^2 + (\omega b R_{ct} C_d)^2} \quad (7.4.10)$$

上面两式相比得

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{\omega R_{ct} + b}{\omega R_{ct} b C_d} \quad (7.4.11)$$

(7.4.11)式又可以写成

$$\frac{Z_i}{Z_j} = \frac{1}{b C_d} + \frac{1}{\omega R_{ct} C_d}$$

故

$$\frac{1}{\omega R_{ct} C_d} = \frac{Z_i}{Z_j} - \frac{1}{b C_d} \quad (7.4.12)$$

(7.4.10)式分子分母同除以 $(\omega b R_{ct} C_d)^2$ 得

$$Z_j = \frac{R_{ct}}{\omega R_{ct} C_d} \cdot \frac{1}{\left( \frac{\omega R_{ct} + b}{\omega b R_{ct} C_d} \right)^2 + 1}$$

分别将(7.4.11)式和(7.4.12)式代入上式得

$$Z_j = R_{ct} \left( \frac{Z_i}{Z_j} - \frac{1}{b C_d} \right) \cdot \frac{1}{(Z_i/Z_j)^2 + 1} = R_{ct} \left( Z_i - \frac{Z_j}{b C_d} \right) \frac{Z_j}{Z_i^2 + Z_j^2}$$

$$Z_i^2 + Z_j^2 = R_{ct} Z_i - \frac{R_{ct}}{b C_d} Z_j$$

$$Z_i^2 - R_{ct}Z_i + Z_j^2 + \frac{R_{ct}}{bC_d}Z_j = 0$$

两端同时加上  $\left(\frac{R_{ct}}{2}\right)^2 + \left(\frac{R_{ct}}{2bC_d}\right)^2$  得

$$\left(Z_i - \frac{R_{ct}}{2}\right)^2 + \left(Z_j + \frac{R_{ct}}{2bC_d}\right)^2 = \left[\frac{R_{ct}}{2}\sqrt{1 + \left(\frac{1}{bC_d}\right)^2}\right]^2 \quad (7.4.13)$$

这是一个以  $\frac{R_{ct}}{2}, -\frac{R_{ct}}{2bC_d}$  为圆心, 半径为  $\frac{R_{ct}}{2bC_d}\sqrt{(bC_d)^2 + 1}$  的圆的方程。由于(7.4.10)式表示的  $Z_j$  值不可能为负, 所以实际阻抗图应是位于第一象限的一段圆弧。与标准的  $C_d, R_{ct}$  并联电路相比, 其圆心下移了  $\frac{R_{ct}}{2bC_d}$ 。如果我们令  $\operatorname{tg} \alpha = 1/(bC_d)$ , 则该圆弧的半径为  $R_{ct}/(2\cos \alpha)$ , 与前面极坐标下导出的圆的方程相一致。这时圆心下移量可以表示为  $(R_{ct}/2)\operatorname{tg} \alpha$ 。

(3) 由阻抗图求  $R_{ct}, C_d, b$

前面已经指出  $R_{ct}$  的数值等于阻抗图的圆弧与实轴相交的一段弦长。下面着重介绍参数  $C_d$  和  $b$  的求法。首先考虑阻抗虚部  $Z_j$  极值点的性质, 根据(7.4.10)式:

$$Z_j(\omega) = \frac{\omega b^2 R_{ct}^2 C_d}{(\omega R_{ct} + b)^2 + (\omega b R_{ct} C_d)^2}$$

$$\frac{dZ_j(\omega)}{d\omega} = \frac{b^2 R_{ct}^2 C_d (b^2 - \omega^2 b^2 R_{ct}^2 C_d^2 - \omega^2 R_{ct}^2)}{[(\omega R_{ct} + b)^2 + (\omega b R_{ct} C_d)^2]^2} \quad (7.4.14)$$

设  $Z_j(\omega)$  随  $\omega$  变化的极值点处的频率为  $\omega_h$ , 则应有

$$\left. \frac{dZ_j(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=\omega_h} = 0 \quad (7.4.15)$$

将(7.4.15)式代入(7.4.14)式得

$$\omega_h^2 R_{ct}^2 (1 + b^2 C_d^2) = b^2 \quad (7.4.16)$$



再将(7.4.7)式代入上式

$$b^2 = \omega_h^2 R_{ct}^2 (1 + \operatorname{ctg}^2 \alpha) = \frac{\omega_h^2 R_{ct}^2}{\sin^2 \alpha}$$

$$b = \frac{\omega_h R_{ct}}{\sin \alpha} \quad (7.4.17)$$

然后将(7.4.17)式代入(7.4.7)式得

$$C_d = \frac{\cos \alpha}{\omega_h R_{ct}} \quad (7.4.18)$$

这样,根据阻抗图圆弧圆心下移的倾斜角  $\alpha$  和圆弧顶点处的频率  $\omega_h$ ,由(7.4.17)式和(7.4.18)式可以求出参数  $b$  和  $C_d$ 。

对于实际电化学体系,阻抗实部还应有溶液电阻的影响。这时阻抗图圆弧高频极限端与实轴的交点应该是溶液电阻  $R_\Omega$ ,低频极限端与实轴的交点应是  $R_\Omega + R_{ct}$ 。

### 参考文献

- [1] Delahay P. New Instrumental Methods in Electrochemistry. Wiley - Interscience, New York, 1954, Chap. 7
- [2] Breyer B, Bauer H H. Alternating Current Polarography and Tensammetry, Vol. 13, In: Chemical Analysis (Elving P J, Kolthoff I M. eds.) Wiley - Interscience, New York, 1963
- [3] Macdonald D D. Transient Techniques in Electrochemistry. Plenum, New York, 1977
- [4] Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical Method, Fundamentals and Applications John Wiley & Sons, Inc., 1980, Chap. 9
- [5] Sluyters - Rehbach M, Sluyters J H. Electroanal Chem, 1970, 4: 1
- [6] Randles J E B. Disc Faraday Soc. 1947, 1: 11; Grahame D C. J Electrochem Soc. 1952, 99: C370
- [7] Pospisil L, de Levie R. J Electroanal Chem, 1969, 22: 227; Moreira H, de Levie R. ibid., 1971, 29: 353; 1972, 35: 103
- [8] Armstrong R D, Bell M F, Metcalfe A A. In: Electrochemistry (A Specialist Periodical Report), Vol. 6, Thirsk H R, Senior Reporter, The Chemical Society, London, 1978

- [9] 田昭武. 电化学研究方法, 科学出版社, 1984
- [10] Damaskin B B. The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions, McGraw - Hill, New York, 1967, Chap. 3
- [11] Sklyters J H, Comen J J C. Rec Trav Chim, 1960, 79: 1101
- [12] Iscki S, Ohashi K, Nagaura S. Electrochim Acta, 1972, 17: 2149

## 第八章 半导体光电化学基础

半导体光电化学是电化学中较新的一个研究领域。1955 年首次将半导体锗用做电极<sup>[1]</sup>,开始了半导体光电化学的研究。70 年代初有人发现使用半导体电极可实现光电化学能量转换<sup>[2]</sup>之后,这一领域的研究引起了广泛的重视,近 20 年来获得了长足的进步<sup>[3]</sup>。为了使读者对半导体电化学和光电化学有所了解,本章简要介绍半导体光电化学的一些基础理论知识。

### 8.1 半导体和电解液的电子能级

在半导体电化学中,一个重要的理论问题是研究半导体/电解液界面的性质,为此首先探讨半导体和电解液的电子能级。

#### 8.1.1 半导体的电子能级

##### (1) 本征半导体

按照固体物理能带结构的理论,其电子性质取决于价带顶( $E_V$ )和导带底( $E_C$ )之间的带隙宽度(禁带宽度) $E_g$ 。如果导带(CB)和价带(VB)相交叉, $E_g$ 为零(如金属)或接近于零(如石墨),称为导体;如果  $E_g$  在大约 4eV 以上,一般则认为是绝缘体;禁带宽度位于导体和绝缘体之间的称为半导体。光电化学中常用的半导体电极材料 GaAs 的  $E_g$  为 1.4eV。

本征半导体在绝对零度时,电子全部在价带中,导带没有电子,当升高温度时,一部分电子受热激发从价带跳入导带,同时在价带留下空穴。这时导带的电子数和价带的空穴数相等。温度为  $T$  时,单位体积内的电子数可以根据下式计算:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} g(E)(E - E_c)f(E)dE \quad (8.1.1)$$

式中:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^3} \sqrt{E} \quad (8.1.2)$$

$$f(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/kT]\}^{-1} \quad (8.1.3)$$

$g(E)$  为导带中的态密度,  $f(E)$  为 Fermi - Dirac 分布函数,  $E_F$  为 Fermi 能级。在光电化学的大多数情况下,  $\exp[(E - E_F)/kT] \gg 1$ , 因此(8.1.3)式可以用 Boltzmann 分布定律来近似:

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (8.1.4)$$

将(8.1.2)式和(8.1.4)式代入(8.1.1)式得

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \sqrt{\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^3} \sqrt{(E - E_c)} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) dE \quad (8.1.5)$$

即

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (8.1.6)$$

式中

$$N_c = 2 \sqrt{\left(\frac{2kTm_e\pi}{h^2}\right)^3} \quad (8.1.7)$$

$N_c$  称为导带中的有效态密度。同样的可以导出, 价带中的空穴浓度为

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \quad (8.1.8)$$

式中

$$N_V = 2 \sqrt{\left( \frac{2kTm_b\pi}{h^2} \right)^3} \quad (8.1.9)$$

$N_V$  称为价带中的有效态密度。根据本征半导体的电荷中性条件,  $n = p$ , 由(8.1.6)式和(8.1.8)式得

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (8.1.10)$$

因为  $\frac{N_V}{N_C}$  接近于 1, 所以本征半导体的 Fermi 能级  $E_F$  一般位于其禁带的中央, 如图 8.1(a) 所示。将(8.1.10)代入(8.1.6)可以求出本征载体浓度  $n_i$ :

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (8.1.11)$$

式中

$$E_g = E_C - E_V \quad (8.1.12)$$

## (2) 掺杂半导体

通过掺杂可以大大提高半导体的电子密度或空穴密度, 从而大大提高其电导率, 这是半导体的一个重要特性。如果掺杂剂的电子很容易被热激发到半导体的导带, 使导带电子数大大增加, 而它本身变为带正电荷的阳离子, 这种掺杂剂称为电子给体, 这样掺杂的半导体称为  $n$  型半导体。反之, 如果掺杂剂很容易接受半导体价带中的电子而使价带中的空穴数大大增加, 这种掺杂剂称为电子受体, 这样掺杂的半导体称为  $p$  型半导体。

设完全离子化了的电子给体和电子受体浓度分别为  $N_D$  和  $N_A$ , 则在  $n$  型半导体中因  $n \gg p$ , 故有

$$n = N_D \quad (8.1.13)$$

在  $p$  型半导体中因  $p \gg n$ , 有

$$p = N_A \quad (8.1.14)$$

将(8.1.13)式代入(8.1.6)式可求出  $n$  型半导体的 Fermi 能级:

$$E_F = E_C - kT \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right) \quad (8.1.15)$$

这时  $E_F$  的位置紧靠在  $E_C$  之下如图 8.1(b) 所示。比如,  $N_C$  的值一般在  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  数量级, 如果  $N_D = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , 则  $E_F - E_C = -0.1 \text{ eV}$ 。

对于  $p$  型半导体, 则有

$$E_F = E_V + kT \ln \left( \frac{N_V}{N_A} \right) \quad (8.1.16)$$

其 Fermi 能级则紧靠在  $E_V$  之上如图 8.1(c) 所示。

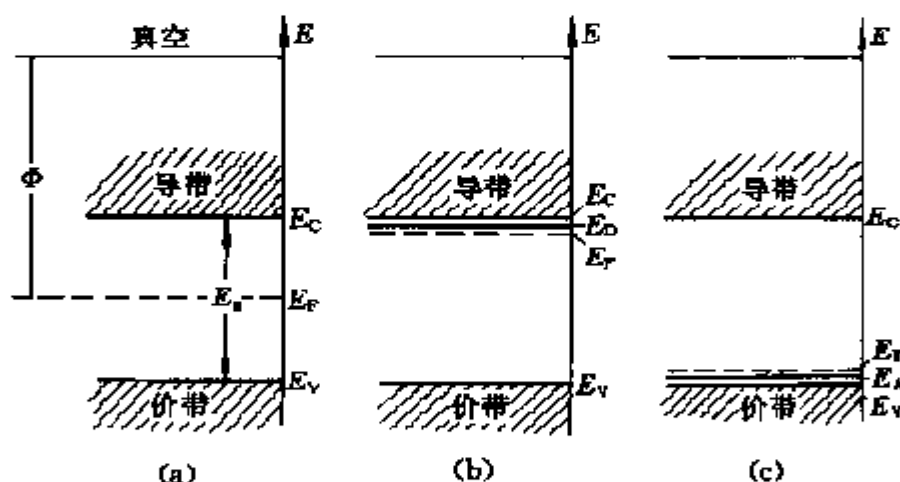


图 8.1 半导体的能级图(a)本征;(b) $n$ 型;(c) $p$ 型

将(8.1.15)式代入(8.1.8)式可求出  $n$  型半导体价带中的空穴浓度:

$$p = \frac{N_C N_V}{N_D} \exp \left( - \frac{E_g}{kT} \right) \quad (8.1.17)$$

同样可以计算出在  $p$  型半导体导带中的电子浓度:

$$n = \frac{N_c N_v}{N_A} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (8.1.18)$$

再结合前面提到的  $n$  型中  $n = N_D$ ,  $p$  型中,  $p = N_A$ , 以及在本征半导体中  $n = p = n_i$ , 可以求出, 无论是在本征半导体还是在  $n$  型、 $p$  型半导体中都有:

$$np = n_i^2 \quad (8.1.19)$$

与 Fermi 能级有关的, 还有一个称为功函数的物理量, 用  $\Phi$  表示, 它表示电子从 Fermi 能级激发到真空中所需的能量(图 8.1(a))。

### 8.1.2 电解液的电子能级——绝对电极电位

根据统计力学, 一种物质的 Fermi 能级就是电子在这种物质中的化学位。溶液中虽然没有电子, 但存在可以给出电子的还原剂以及可以接受电子的氧化剂, 并且其氧化还原电位的高低表示该氧化还原对可接受或给出的电子的能量的相对大小, 因而此氧化还原电位也可以看作是电子的化学位的一种量度。由于氧化还原电位都是相对于某一参比电极而测量的, 金属和半导体的 Fermi 能级则是相对于真空的, 要使溶液的电子能级能与金属或半导体电极相比较, 就必须将氧化还原电位与电子在真空中的能级联系起来。相对真空的电极电位值称为绝对电极电位<sup>[4]</sup>, 即

$$\varphi_{\text{abs}} = \varphi_{\text{red}}(\text{vs. NHE}) + \varphi_{\text{NHE}}(\text{vs. vacuum}) \quad (8.1.20)$$

一般地, 取

$$\varphi_{\text{NHE}}(\text{vs. vacuum}) = 4.5 \text{ V}^{[5]} \quad (8.1.21)$$

这样, 溶液中的 Fermi 能级为

$$E_F = -e[\varphi_{\text{red}}(\text{vs. NHE}) + 4.5] \text{ eV} \quad (8.1.22)$$

## 8.2 半导体/电解液界面

### 8.2.1 平衡状态

首先考虑  $n$  型半导体和含有一种氧化还原对的体系。两相接触前,半导体的 Fermi 能级比溶液的 Fermi 能级(氧化还原电位)高(图 8.2(a)).当两相接触时,由于半导体相的 Fermi 能级较高,电子将从半导体流向电解液,使界面处溶液中的氧化剂还原。这就导致半导体上带正电荷,溶液一侧带负电荷。电荷转移达到一定程度后,两相中的 Fermi 能级趋于一致,体系达到平衡(图 8.2(b)).

由于半导体中电子的浓度较低,达到平衡时会在界面区形成耗尽层(depletion layer)或称为空间电荷层(space charge layer)。在电解液一侧则形成 Helmholtz 层(图 8.2(c)),由于半导体电子浓度一般较溶液中离子浓度低得多,(半导体中电子浓度  $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,当电解液浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,离子浓度为  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ),因此其空间电荷层的厚度比溶液中的分散层厚几个数量级。由于空间电荷层的存在,必然存在它的电场影响。空间电荷层各点的静电位将随其离开界面(与溶液的接触面)的距离而变。因此,如果界面处的静电位为  $\Phi_s$ ,在半导体本体中的静电位为  $\Phi_b$ ,则

$$V_B = \Phi_s - \Phi_b \quad (8.2.1)$$

式中  $V_B$  称为能带弯曲。空间电荷层的宽度  $W$  为

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 V_B}{eN_D}} \quad (8.2.2)$$

式中  $\epsilon$  为半导体材料的介电常数, $\epsilon_0$  为真空中的介电常数。对于  $p$  型半导体与电解液之间的界面,则会发生图 8.3 所示的情况。溶液中的还原剂失去电子给半导体,该电子与半导体价带中的空



穴相结合。达到平衡时同样使半导体的能带弯曲,形成空间电荷区。

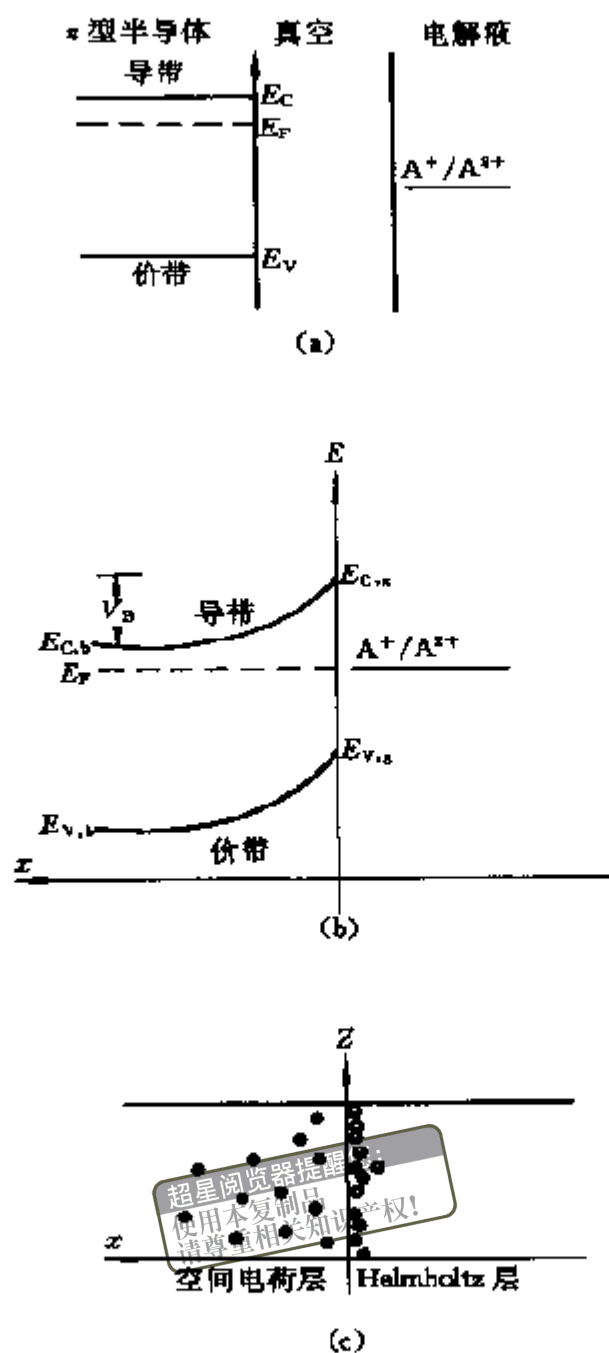


图 8.2  $n$  型半导体与含有氧化还原对  $A^+/A^{2+}$  的电解液之间的界面  
(a) 接触前; (b) 接触后; (c) 半导体侧的空间电荷层和溶液侧的 Helmholtz 层

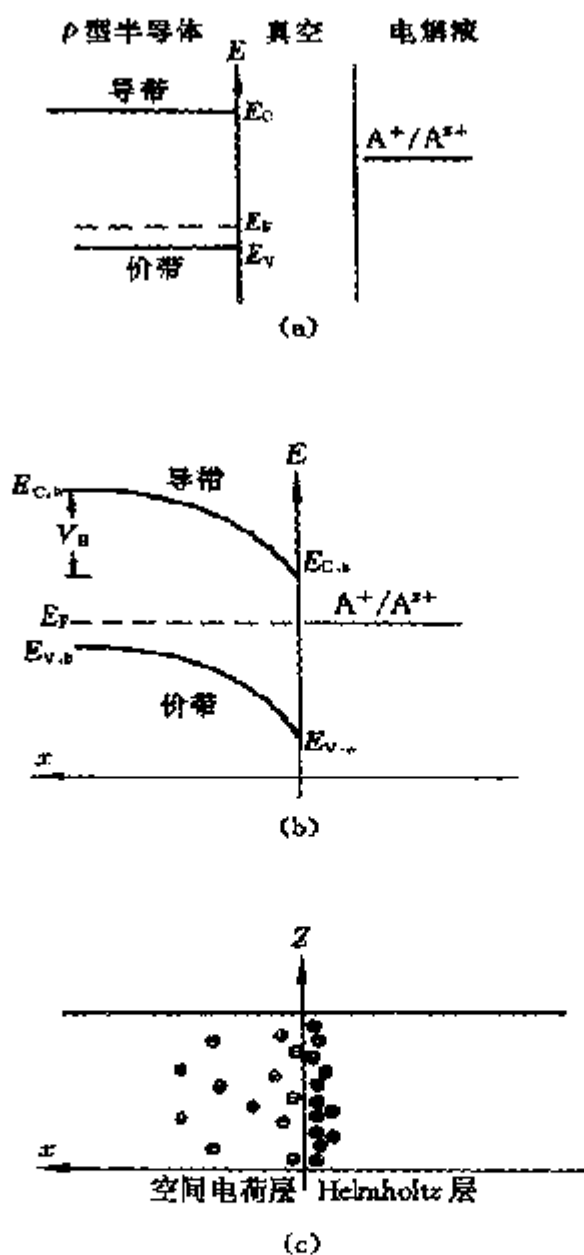


图 8.3 p 型半导体与含有氧化还原对  $A^+/A^{2+}$  的电解液之间的界面  
(a) 接触前;(b) 接触后;(c) 半导体侧的空间电荷层和溶液侧的 Helmholtz 层

### 8.2.2 平带电位

以上讨论的都是在无外加电压时出现的情况,当对半导体电极施加外加电压时,就会改变它的 Fermi 能级,因而改变其在平衡

状态下的能带弯曲。如果在某一外加电压下,正好使得半导体内的电场变为零,即达到  $\Phi_s = \Phi_b$ ,则此外加电压称为平带电位,用  $\varphi_{fb}$  表示。平带电位可以通过测量不同电极电位下的半导体电极空间电荷层微分电容  $C_{dl}$  求得,即

$$C_{dl}^{-2} = 2\epsilon\epsilon_0 e N_D \left( \varphi - \varphi_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (8.2.3)$$

将  $C_{dl}^{-2}$  对  $\varphi$  作图应为一条直线,其在电位  $\varphi$  轴上的截距为  $\varphi_{fb} + (kT/e)$ ,在室温下  $kT/e \approx 0.025V$ ,从而可以求得  $\varphi_{fb}$ 。同时,由直线的斜率可以求  $N_D$  或  $N_A$ 。采用这一方法的关键是正确测量半导体电极空间电荷区的微分电容,对此感兴趣的读者可参阅文献[6]。

有时半导体电极的平带电位与电解液的 pH 值有关,这多半发生在氧化物半导体电极上。这可以理解为,半导体电极表面存在酸-碱对,有可能按下式给出或接受质子,即



这时,电极表面相对于电解液本体的电位差可以用 Helmholtz 层的电位降  $\Delta\Phi_H$  来近似表示(忽略分散层的影响)。

$$\Delta\Phi_H = \text{常数} - 0.059\text{pH} \quad (8.2.5)$$

从图 8.4 可以看出平带电位  $\varphi_{fb}$  与 Helmholtz 电位降  $\Delta\Phi_H$  的关系。图中  $E_F^{\text{vac}}$  为半导体在真空的 Fermi 能级,这时平带电位可以按下式计算:

$$\varphi_{fb} = - \left( \frac{E_F^{\text{vac}}}{e} + 4.5 - \Delta\Phi_H \right) \quad (8.2.6)$$

从(8.2.6)式和(8.2.5)式可以看出平带电位与溶液 pH 的关系。同时,溶液 pH 改变也引起电极电位的变化:

$$\varphi(H_2/H^+) = \varphi^\ominus(H_2/H^+) - 0.059\text{pH} \quad (8.2.7)$$

注意这里使用的是还原电位。从(8.2.7)式和(8.2.5)式可见,电极电位与平带电位具有同样的 pH 依赖性。从图 8.4(b)和(c)还可以看出,能带弯曲是与溶液 pH 值无关的。

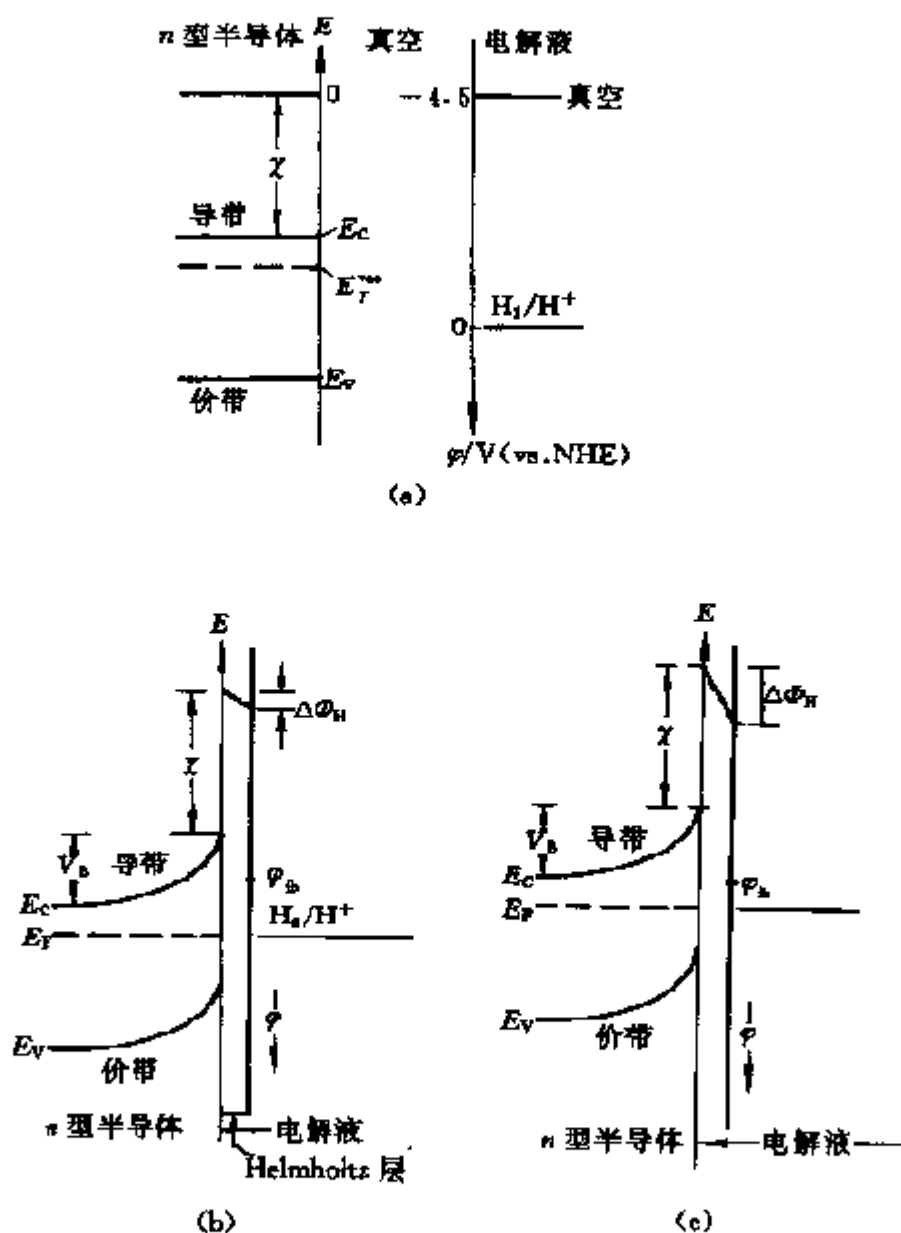


图 8.4  $n$  型半导体与含有  $H_2/H^+$  电解液之间的界面以及 pH 对  $\phi_H$  的影响

### 8.3 半导体电极的光效应

如果使用光照射一个与电解液接触的  $n$  型半导体, 当照射光的光子能量大于或等于禁带宽度时, 吸收的光子将可以从半导体的价带激发电子进入导带, 从而产生电子-空穴对。这种电子-空穴对必须快速将其分离成自由电子和自由空穴, 否则它们极易重新结合而消失。在具有很强电场的空间电荷区, 容易实现电子-空穴对的分离。对  $n$  型半导体, 少数载流子空穴在电场作用下移向电极表面, 多数载流子电子移向半导体电极内部, 从而实现电子-空穴对的分离。这种电子和空穴的分离只有在空间电荷区才能发生, 如果光激发产生的电子-空穴对在空间电荷层以外, 这种电子-空穴对将很快重新结合而消失, 除非分离的空穴能迅速地迁移至空间电荷区。因此可以说, 空间电荷区是实现电子-空穴对分离的先决条件。

如果分离的空穴在移动到电极表面后没有因电极反应而被消耗掉, 就会在电极表面积聚起来形成光电压, 从而降低能带弯曲, 也会使 Fermi 能级向平带电位移动 (图 8.5)。光电压  $\varphi_{ph}$  可以表示为

$$\varphi_{ph} = -\frac{E_F^* - E_F}{e} = -\frac{\Delta E_F^*}{e} \quad (8.3.1)$$

式中  $E_F^*$  为光照下的 Fermi 能级,  $E_F$  为光照前处于平衡状态下的 Fermi 能级。光电压还

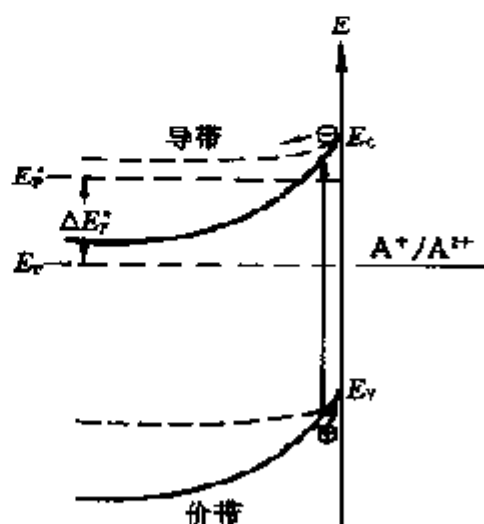


图 8.5  $n$  型半导体/电解液界面的光电子激发

与光强度  $I$  有关,即

$$\varphi_{\text{ph}} \propto \frac{kT}{e} \ln I \quad (8.3.2)$$

因为  $E_F^*$  (最大)/ $e = -\varphi_{\text{fb}} - 4.5\text{V}$ , 显然可以获得的最大光电压为<sup>[7]</sup>

$$\varphi_{\text{ph}}^{\text{max}} = \varphi_{\text{fb}} + 4.5\text{V} + \frac{E_F}{e} \quad (8.3.3)$$

少数载体流向半导体电极表面的流量  $J$ , 可以认为是耗尽层流量  $J_{\text{d}}$  和扩散层流量  $J_{\text{diff}}$  之和<sup>[8]</sup>, 即

$$J = J_{\text{d}} + J_{\text{diff}} = eI_{\lambda} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha_{\lambda} W}{1 + \alpha_{\lambda} L}\right) \right] \quad (8.3.4)$$

这里使用单色光, 其波长为  $\lambda$ , 强度为  $I_{\lambda}$ ,  $\alpha_{\lambda}$  为半导体的光吸收系数,  $W$  为空间电荷层的厚度,  $L$  为少数载流子的扩散长度:

$$L = \sqrt{D\tau} \quad (8.3.5)$$

式中  $D$  为扩散系数,  $\tau$  为少数载流子的寿命。

光生少数载流子迁移到电极表面后, 发生与溶液中氧化还原对电荷转移的几率设为  $S_t$ , 这种电荷转移形成光电流。有的少数载流子迁移到表面后没有发生电荷转移, 而是发生与表面态的结合, 设发生这种与表面态结合的几率为  $S_r$ , 这样, 光电流可以表示为<sup>[9]</sup>

$$i_{\text{ph}} = \frac{S_t}{S_t + S_r} eI_{\lambda} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\alpha_{\lambda} W}{1 + \alpha_{\lambda} L}\right) \right] \quad (8.3.6)$$

## 8.4 光电化学电池

光电化学电池可以分为两种: 再生电池和光电解电池。再生

光电化学电池直接将光能转换成电能,其电解液中只含有一对氧化还原对,并且在光电化学反应前后电解液整体不发生变化。光电解电池则是将光能转换成化学能的装置,就是利用光能将电解液中的水电解成氢和氧,显然这种电池在光电化学反应中电解液中的水被逐渐消耗掉。

#### 8.4.1 再生光电化学电池

考虑一个  $n$  型半导体电极插在含有单一氧化还原对的电解液中,金属对电极插入同一电解液,并且此氧化还原对在该金属对电极上反应可逆。电池的这两个电极之间在外电路上通过一个电阻  $R$  连接起来,这就构成一个可直接生成电能的再生光电化学电池。 $R=0$  和  $R=\infty$  时分别称为电池短路和电池开路。

平衡时,两个电极的 Fermi 能级分别依溶液中的氧化还原电位进行调整,见图 8.6(a),半导体电极中的能带弯曲为

$$V_B = \varphi_{\text{redox}} - \varphi_{\text{fb}} \quad (8.4.1)$$

当半导体受光照时,电子激发到导带,并且其 Fermi 能级升高。这时体系的性质与外电路电阻  $R$  的大小有关。首先考虑短路( $R=0$ )的情况。这时金属对电极将趋于和半导体电极具有同一个 Fermi 能级,因而半导体上被激发的电子会越过外电路传到金属电极上,然后在那里将氧化还原对的氧化剂还原。如果这种还原反应的速度低于电子从外电路传入金属电极的速度,在对电极上就会形成过电位。相对应地,电子激发时在价带形成的空穴将移向半导体电极表面,在那里将氧化还原对的还原剂氧化。这时,半导体电极上的氧化反应与对电极上的还原反应相抵消,整个溶液没有发生净的化学变化。由于  $R=0$ ,外电路亦未获得电功。这时外电路可以测量到电流,用  $I_{\text{sc}}$  表示(电流密度用  $J_{\text{sc}}$  表示)。再考虑  $R=\infty$ ,即开路情况,这时电子不能通过外电路流向对电极,因此对电极的 Fermi 能级不会改变。这样半导体电极上与上

一节讨论的情况相同,将产生光电压  $\varphi_{ph}^{\infty}$  (见图 8.7)。显然此时是不会对外电路做功的。

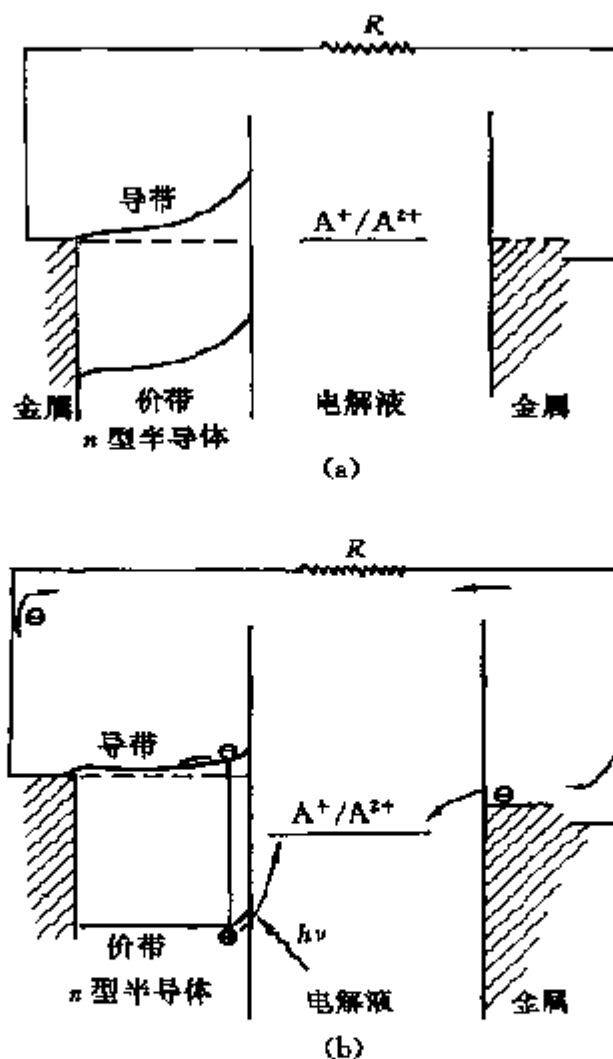
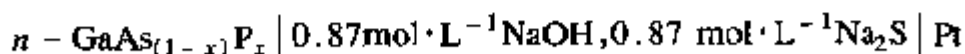


图 8.6 再生光电化学电池能级图(a)平衡时;(b)光照时

下面看一个实例。以三元半导体  $n - \text{GaAs}_{(1-x)}\text{P}_x$  为光阳极的光电池



光阳极在氮气氛保护下(图 8.8(a)),以钨灯为光源,光强为  $35.2 \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,测得半导体不同组成  $x$  时的  $\varphi_{ph}^{\infty}$ ,  $J_{sc}$  和光电转换



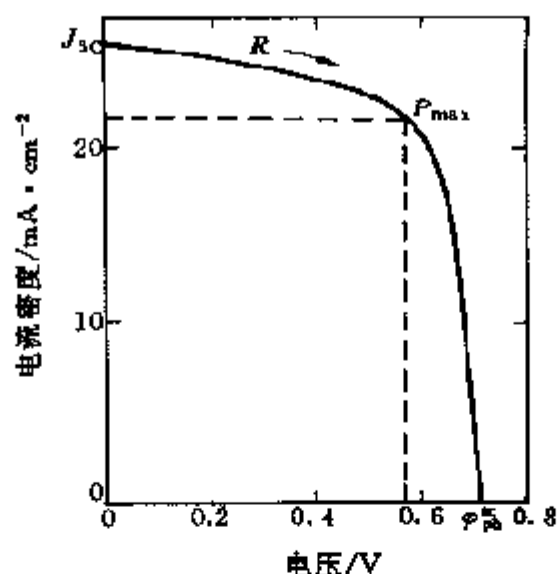


图 8.7 再生光电化学电池的电流密度 - 电压图

效率  $\eta$  (见表 8.1), 可见,  $x \leq 0.46$  时光电转换效率远高于  $x \geq 0.46$  时的转换效率。测得的半导体不同组成  $x$  的光阳极极化曲线如图 8.8(b) 所示。

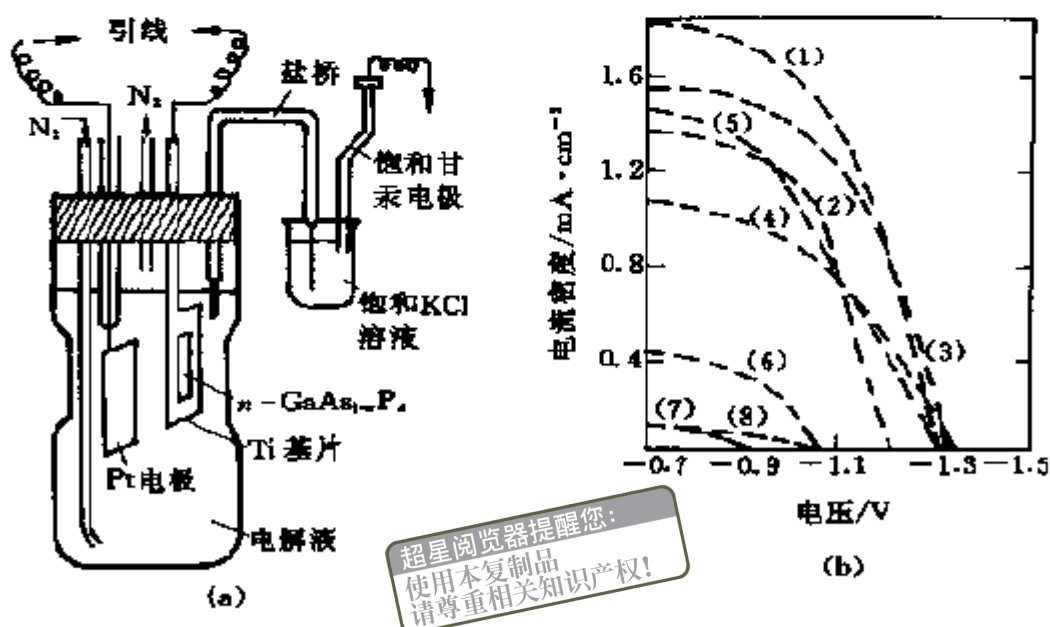


图 8.8  $n\text{-GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  再生光电化学电池 (a) 电池装置图; (b) 光阳极极化曲线组成  $x = (1)0.15; (2)0.29; (3)0.34; (4)0.40; (5)0.46; (6)0.52; (7)0.59; (8)0.65$

表 8.1 不同  $x$  组成的  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  的光电转换效率  $\eta$

组成 $x$	0.15	0.29	0.34	0.40	0.46	0.52	0.59	0.65
$V_{\text{max}}/\text{V}$	0.460	0.310	0.370	0.304	0.294	0.205	0.109	0.180
$J_{\text{max}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	1320	530	576	410	490	140	30	31
$V_{\text{max}}\cdot J_{\text{max}}/\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.607	0.164	0.213	0.125	0.144	0.029	0.003	0.006
$\eta_{\text{max}}/\%$	1.73	0.47	0.61	0.36	0.41	0.08	0.01	0.02

进一步考虑  $R$  为某个有限值的情形。这时半导体 Fermi 能级的变化将等于电阻  $R$  上的电位降  $V$  与对电极上的过电位  $\eta$  之和 (图 8.6(b)), 外电路上的电流和消耗的功率分别为

$$I = V/R; P = VI = V^2/R$$

改变电阻  $R$  可以获得一组对应的电压  $V$  和电流  $I$  值 (图 8.7)。显然功率  $P$  等于以坐标轴为两边、以  $(I, V)$  点为一个顶点的矩形的面积 (图 8.7 虚线围成的部分), 这一面积最大时有最大功率  $P_{\text{max}}$ 。

由于可以获得的最大光电压取决于能带弯曲程度 (参看图 8.5 和 (8.3.1) 式), 因而, 要想取得高的光电压, 就需要在平衡下有大的能带弯曲。(8.4.1) 式表明, 平衡状态下能带弯曲的大小取决于溶液的氧化还原电位, 所以可以通过使用不同的氧化还原对获取不同的光电压。然而, 值得注意的是, 半导体电极存在一个其本身发生腐蚀反应的氧化还原电位, 因此选择氧化还原对时必须注意避免半导体电极腐蚀反应的发生。对于半导体电极腐蚀方面有兴趣的读者可参阅文献<sup>[10]</sup>。

在选择半导体电极材料方面, 考虑到太阳能转换效率, 使用  $E_g \sim 1.4\text{eV}$  的半导体材料较为理想<sup>[10]</sup>。

#### 8.4.2 光电解电池

前面已提到, 光电解电池是利用光能分解水, 产生氢和氧, 将

光能转换成化学能,因此可以看做是一种太阳能贮存装置。

在光电解电池中,两个电极上分别进行放出氢和放出氧的反应:



整个电池的总反应为水的电解:

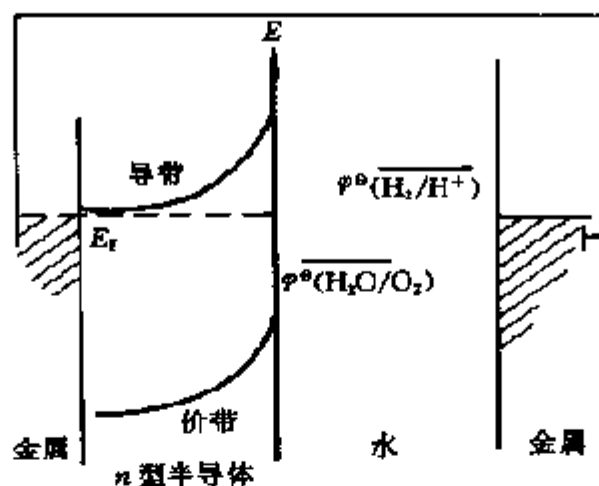


由于水分解时自由能变化为  $237\text{kJ/mol}$ ,即分解每摩尔水需吸收  $237\text{kJ}$  能量,因而,通过光解贮存的太阳能,如果根据光解的水计算,亦为  $237\text{kJ/mol}$ 。

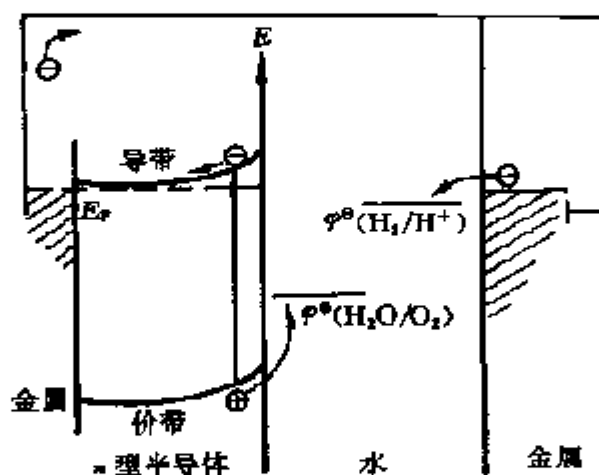
图 8.9 显示了光电解电池的工作原理。其中  $n$  型半导体作阳极,金属对电极作阴极。电解液为某种惰性盐的水溶液。加惰性盐的目的是增加溶液的电导,当两电极短路相接时,它们的 Fermi 能级将趋于一致,并介于  $\varphi^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+)$  和  $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2)$  之间,其具体数值与溶液中这两个氧化还原对的相对浓度有关。

当半导体电极受光能照射时,如前面提到的,光激发所产生的电子-空穴对将减小能带弯曲,并使 Fermi 能级升高。由于此时外电路短路,因此金属对电极的 Fermi 能级必定跟随半导体而升高(图 8.9(b))。当其高于  $\varphi^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+)$  后,金属电极上的电子便可以还原溶液中的水,放出氢气。同时半导体电极上由光照产生的价带空穴在空间电荷区电场作用下移向电极表面,在那里把水氧化而放出氧气。两个电极上总的效应是把水分解成氢和氧。

要实现光电解,对电极材料还应有一定的要求。金属电极 Fermi 能级需位于  $\varphi^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+)$  之上。至于半导体电极,由于  $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = 1.23\text{V}$ ,再考虑到进行电化学反应时为提高反应速度需要一定的过电位,以  $E_s \approx 2.2\text{eV}$  者较为适宜<sup>[10]</sup>。此外,半导体的平带电位还必需位于  $\varphi^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+)$  之上,否则无论使用多强的



(a)



(b)

图 8.9 光电解电池的能级图(a)平衡时;(b)光照时

光,都不可能把 Fermi 能级提高到  $\varphi^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+)$  之上。常用的  $n$  型氧化物半导体材料,要同时满足约 2.2 eV 的禁带宽度和合适的平带电位比较困难。解决这一问题的一个办法是先选用禁带宽度合适的半导体材料,然后在金属电极上施加一个负的偏置电压  $\varphi_{\text{appl}}$ ,以迫使其光照时 Fermi 能级高于  $\varphi^\ominus(\text{H}_2/\text{H}^+)$ (见图 8.10)。

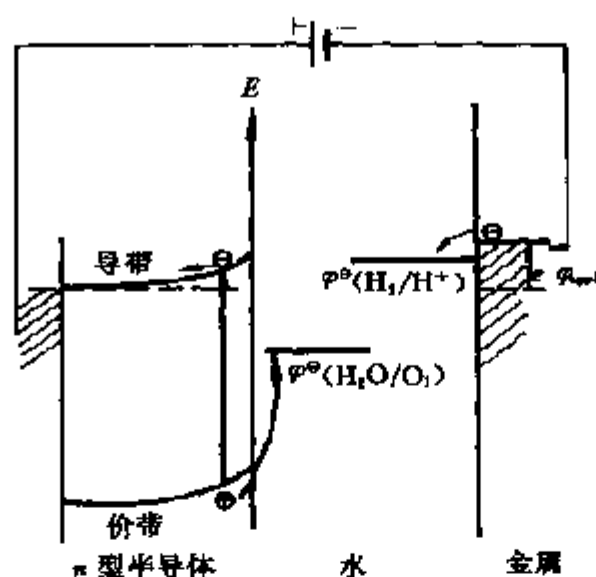


图 8.10 光电解电池施加偏置电压后光照时的能级图

### 8.4.3 转化效率

制氢光解系统的效率可以表示为

$$\eta_{\text{st}} = \frac{\text{获得的 } \text{H}_2 \text{ 储存的能量} - \text{光电解池偏置电能}}{\text{输入光能}} \quad (8.4.5)$$

显然,只要我们消耗在电池上的偏置能小于获得的氢的化学能,我们就能获得正的太阳能转化效率,这当然也是起码应该做到的。设  $J_2$  为氢产生过程的电流密度,  $\Phi_\lambda$  为波长为  $\lambda$  的光的量子产率:

$$\Phi_\lambda = \frac{J_\lambda}{eI_\lambda} \quad (8.4.6)$$

式中  $I_\lambda$  为光强度。根据(8.3.4)式和(8.4.6)式知,对于大的  $\alpha_\lambda W$  和  $\alpha_\lambda L$  值,量子产率接近于1。如果使用多色光照射,测量的电流密度为各种光波长的积分为

$$J = \int_0^\lambda J_\lambda d\lambda = \int_0^\lambda eI_\lambda \Phi_\lambda d\lambda \quad (8.4.7)$$

式中  $\lambda_g$  为激发电子(从价带到导带)所需的最低能量的光子波长。电解水时,设生成每个氢分子所贮存的化学能为  $\Delta G_{st}(2.46\text{eV})$ , 则整个效率可以写成

$$\eta_{st} = \Delta G_{st} \frac{\int_0^{\lambda_g} I_{\lambda} \Phi_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{hc}{\lambda} I_{\lambda} d\lambda} \quad (8.4.8)$$

如果使用的偏置电压为  $V_{bias}$ , 则

$$\eta_{st} = (\Delta G_{st} - eV_{bias}) \frac{\int_0^{\lambda_g} I_{\lambda} \Phi_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \frac{hc}{\lambda} I_{\lambda} d\lambda} \quad (8.4.9)$$

如果所有能量高于  $\frac{hc}{\lambda_g}$  的光子都能被有效利用,则光解电池有最大的理论效率,设其为  $\eta_{hyp}^{[10]}$ , 即

$$\eta_{hyp} = \frac{hc \int_0^{\lambda_g} I_{\lambda} d\lambda}{\lambda_g \int_0^{\infty} \frac{hc}{\lambda} I_{\lambda} d\lambda} \quad (8.4.10)$$

这样:

$$\eta_{st} = \eta_{hyp} \frac{\Delta G_{st} - eV_{bias}}{E_g} \frac{\int_0^{\lambda_g} I_{\lambda} \Phi_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} I_{\lambda} d\lambda} \quad (8.4.11)$$

## 参考文献

- [1] Beathain W H, Garrett G G B. Bull Res Tech J, 1955, 34: 129
- [2] Fujishima A, Honda K. Nature, 1972, 238: 37
- [3] Parkinson B. Acc Chem Res, 1984, 17: 431

超星浏览器提醒您:  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权!

- [4] Trasatti S. The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note, IUPAC Commission I.3( Electrochemistry, 1984)
- [5] Gomes W P, Cardon F. Prog Surf Sci, 1982, 12: 155
- [6] Tomkiewicz M. J Electrochem Soc. 1979. 126: 2220
- [7] Gerischer H. J Electroanal Chem, 1975, 58: 263
- [8] Gartner W W. Phys Rev, 1959, 116: 84
- [9] Wilson R H. J Appl Phys, 1977, 48, 4292
- [10] Gerischer H. Solar Energy Conversion, Topics in Applied Physics, Vol. 31, ed. Semphir B O. Springer – Verlag, Berlin, 1979, p. 115

超星浏览器提醒您：  
使用本复制品  
请尊重相关知识产权！

## 第九章 电化学嵌入反应

到目前为止,前面所讨论的电化学反应都是发生在电极/电解液界面上的电子传递反应,并且反应中电极材料的组成和性质不发生变化。本章将要讨论的则是一种特殊的电化学反应,这种反应进行时在电极/电解液界面上发生的不是电子的传递,而是离子的迁越,并且反应过程中离子嵌入电极内部使电极的组成和性质逐渐改变。这种反应就是电化学嵌入反应。

### 9.1 引言

电化学嵌入反应指的是在电极上发生的嵌入反应。嵌入反应(Intercalation reaction)就是客体物质粒子(离子、原子或分子)嵌入主体晶格,生成非化学计量化合物的反应,其反应方程式可以表达为



式中  $G$  代表客体粒子,又称为嵌质; $\langle H \rangle$  代表主体物质,称为嵌基; $y$  为嵌入度,有时称为嵌入浓度, $0 \leq y \leq y_{\max}$ ;  $G_y \langle H \rangle$  为嵌入化合物,简称嵌合物。电化学嵌入反应指的是在电极上发生的嵌入反应。

对嵌入化合物的研究可以追溯到 1841 年发现的硫酸根离子嵌入石墨的现象<sup>[1]</sup>,但是对嵌入反应和嵌入化合物真正进行深入研究还只是近 30 年的事。1959 年人们制得了层状二硫属化合物的嵌合物<sup>[2]</sup>,扩展了嵌入反应的研究领域,以后,特别是 70 年代以来,对于石墨和过渡金属二硫属化合物等层状物质的嵌入反应进行了较深入的研究<sup>[3]</sup>。



把电化学方法应用于嵌入反应只有 20 年左右的历史。1969 年有人注意到氢电化学嵌入  $\text{WO}_3$  过程中发生鲜明的颜色变化<sup>[4]</sup>, 并发现氢电化学脱嵌时颜色会逐渐消失, 显示了电化学嵌入反应时发生的电子和光学性质的可逆变化。70 年代初, 又有人提出用嵌入反应作为二次电池的阴极反应, 以嵌基或嵌合物用做二次电池的阴极材料<sup>[5]</sup>。进入 80 年代, 作者在对锂电池电极反应机理的研究中, 发现对于大部分氧化物和硫化物电极材料, 电极反应为锂的电化学嵌入反应, 并对嵌合物的结构变化、电化学嵌入反应的热力学和动力学性质等方面进行了深入、系统的研究<sup>[6-10]</sup>。近十几年来广泛研究的导电高聚物, 亦发现其电极反应机理为阴离子或阳离子的电化学嵌入或脱嵌反应<sup>[11,12]</sup>。

业已进行的研究表明, 在电化学嵌入反应中, 嵌质可以是阳离子(如  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  等), 也可以是阴离子(如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  等), 嵌基或嵌合物电极材料可以是石墨、过渡金属二硫属化合物等层状化合物, 也可以是金属氧化物、硫化物等三维晶格结构物质, 还可以是有机导电高聚物。这说明, 对电化学嵌入反应的研究具有相当普遍的意义。

## 9.2 嵌入反应热力学

### 9.2.1 反应自由能

嵌入反应和一般的化学反应一样, 反应前后会发生热力学性质的变化, 所不同的是这种反应具有一定的非化学计量范围, 在此范围内, 嵌入热力学性质随嵌入度  $y$  的变化而变化, 因而表现为  $y$  的函数:

$$\Delta G_i = \Delta G_i(y) \quad (9.2.1)$$

当用电动势计算热力学函数时, 由于电动势  $\varphi$  随  $y$  而变, 所以其

可逆电功应取积分形式,即

$$\Delta G_i = -F \int_0^y \varphi(y) dy \quad (9.2.2)$$

相应地

$$\Delta S_i = - \left( \frac{\partial \Delta G_i}{\partial T} \right)_p = F \int_0^y \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p dy \quad (9.2.3)$$

$$\Delta H_i = \Delta G_i + T\Delta S_i = F \int_0^y \left[ T \left( \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p - \varphi \right] dy \quad (9.2.4)$$

$\Delta G_i, \Delta S_i, \Delta H_i$  分别为嵌入自由能、嵌入熵、嵌入焓。 $\varphi(y)$  是嵌入度为  $y$  时的电极电动势。从以上各式可以看出,计算嵌入自由能等热力学函数的关键是  $\varphi(y)$  函数关系,它可以从实验的库仑滴定曲线中得到。表 9.1 给出了用这种方法测得的一些嵌入体系的嵌入自由能值。

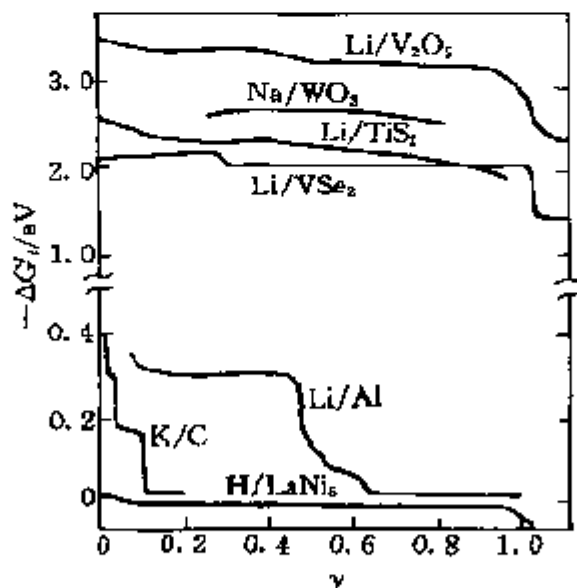


图 9.1 几种嵌入体系的偏摩尔嵌入能与嵌入度  $y$  的关系图  
(K/C 体系在 275℃ 下测得, Li/Al 体系在 423℃ 下测得;其他均在 25℃ 时测量)

除可用(9.2.2)式,(9.2.3)式,(9.2.4)式计算热力学函数外,

在电化学反应中,为使自由能与电动势有更直观的关系,也有人使用微分嵌入自由能来表示嵌入热力学性质<sup>[14]</sup>;微分嵌入自由能定义为

$$G'_i(y) = -F\varphi(y) \quad (9.2.5)$$

微分嵌入自由能的绝对值又称为偏摩尔嵌入能,图 9.1 给出了一些嵌入体系的偏摩尔嵌入能随  $y$  变化的曲线。可以看出,当偏摩尔自由能以电子伏特为单位时,  $-\Delta G'_i - y$  曲线与  $\varphi - y$  曲线完全一致。

表 9.1 一些嵌入电极反应体系的嵌入自由能

嵌入反应体系	嵌入度 $y$	$-\Delta G'_i/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	参考文献
Li/TiS <sub>2</sub>	1	206	[3]
Li/TiSe <sub>2</sub>	1	186	[3]
Li/VS <sub>2</sub>	1	222	[3]
Li/TaS <sub>2</sub>	1	211	[3]
Na/TiS <sub>2</sub>	1	202	[13]
Li/TiO <sub>2</sub>	1	200	[7]
Li/PbS	2	300	[9]

### 9.2.2 平衡电极电位的热力学公式

对于金属电极上进行的一般电化学反应,由于在电极反应中电极材料保持不变,所以平衡电极电位只与电极材料和溶液中的氧化还原对的浓度有关。而电极电位的改变则仅与氧化还原对的浓度有关。但嵌入反应则不同,由于这类电极本身随嵌入度的改变而改变,并且其性质的变化规律又因嵌基材料的不同而有所变化。因而要找出统一的平衡电极电位与嵌入深度和溶液浓度之间

的关系相当困难。下面仅就已提出的这类公式作简要介绍。

1976年, Grandall 等<sup>[15]</sup>以氢嵌入  $\text{WO}_3$  为例推导了平衡电极电位  $\varphi$  与嵌入度  $y$  的关系。当氢嵌入  $\text{WO}_3$  嵌入度为  $y$  时, 其分子式表示为  $\text{H}_y\text{WO}_3$ , 首先对  $\text{H}_y\text{WO}_3$  自由能的几种贡献归结为:

(1) 纯  $\text{WO}_3$  的生成自由能, 与  $y$  无关, 记为  $G_0$ ;

(2) 嵌入度为  $y$  的 H 嵌入后引起的各离子间相互作用能量的变化, 假定这种能量变化与  $y$  成线性关系, 表示为  $Ay$  ( $A$  为常数);

(3) H 嵌入后引起的各离子中心对之间的相互作用, 如  $\text{W}^{5+} - \text{W}^{5+}$ ,  $\text{W}^{5+} - \text{OH}^-$ ,  $\text{OH}^- - \text{OH}^-$  等离子对之间的相互作用, 这种相互作用应与嵌入度的平方成正比, 记作  $By^2$  ( $B$  为常数);

(4) H 嵌入后引起的多中心相互作用, 可表示为  $y$  的高次幂项。考虑到这些项的影响较小, 予以忽略;

(5) 由嵌入度为  $y$  的 H 在 1 mol  $\text{WO}_3$  中的分布熵产生的能量变化, 用  $G_d$  表示。当  $y_{\max} = 1$  mol 时, 而在  $y$  mol H ( $y < 1$ ) 在 1 mol  $\text{WO}_3$  中的分布熵为

$$S_d = -nR[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] \quad (9.2.6)$$

式中  $n$  可取 1 或 2, 若电子和离子密切相关,  $n$  取 1, 否则  $n$  取 2。这样

$$G_d = -S_d T = nRT[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)] \quad (9.2.7)$$

将以上各部分贡献结合起来, 就得到  $\text{H}_y\text{WO}_3$  的摩尔自由能, 即

$$G = G_0 + Ay + By^2 + G_d \quad (9.2.8)$$

上式对  $y$  微分得到氢在  $\text{H}_y\text{WO}_3$  中的化学位:

$$\mu_H = A + 2By + nRT \ln \frac{y}{1-y} \quad (9.2.9)$$

这样,嵌入反应  $y\text{H} + \text{WO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_y\text{WO}_3$  的电池<sup>①</sup> 电动势为

$$\varphi = -\frac{\mu_{\text{H}}}{F} = a + wy - n \frac{RT}{F} \ln \frac{y}{1-y} \quad (9.2.10)$$

式中

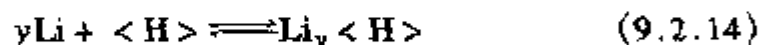
$$a = -\frac{A}{F}, \quad w = -\frac{2B}{F} \quad (9.2.11)$$

后来,又有人假定嵌合物是嵌质离子和电子的固熔体<sup>[16,17]</sup>,从计算嵌质在固熔体中的化学位入手,得到了与(9.2.10)式相类似的结果:

$$\varphi = a + w\theta - n \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (9.2.12)$$

式中:  $\theta = \frac{y}{y_{\max}}$  (9.2.13)

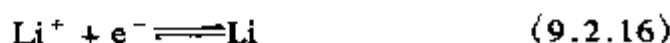
作者在研究锂电池中的电化学反应时,根据上述结果对于嵌入电极的电动势进行了推导<sup>[10]</sup>,锂电池的整个电池反应可表示为



其电动势总是随  $y$  的增加而减小,表现出(9.2.12)式中的  $w$  为负值。令  $w = -b$  ( $b > 0$ ),  $n = 1$ , 并且负电荷中心和正电荷中心密切相关,因此这时(9.2.12)式变为

$$\varphi_{\text{cell}} = a - b\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} \quad (9.2.15)$$

电池反应(9.2.14)式可以分解成阴极反应和阳极反应,对于锂阳极反应

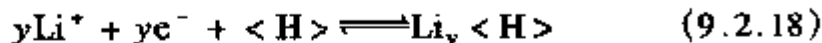


<sup>①</sup> 该电池的阳极为标准氢电极,故其电动势  $E$  等于阴极电位  $\varphi$ 。

其电极电位应符合能斯特关系,即

$$\varphi_a = \varphi_a^\ominus + \frac{RT}{F} \ln[\text{Li}^+] \quad (9.2.17)$$

阴极锂离子嵌入反应:



其电极电位:  $\varphi = \varphi_{\text{cell}} + \varphi_a \quad (9.2.19)$

即:

$$\varphi = \varphi_0 - b\theta - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Li}^+] \quad (9.2.20)$$

式中:  $\varphi_0 = a + \varphi_a^\ominus \quad (9.2.21)$

类似于能斯特方程中取活度 1 为标准态,对这样的电化学生嵌入反应我们取标准状态为

$$\theta^\ominus = \frac{1}{2}, [\text{Li}^+]^\ominus = 1 \quad (9.2.22)$$

并设标准状态下的电极电位为  $\varphi^\ominus$ , 则

$$\varphi^\ominus = \varphi_0 - \frac{1}{2}b \quad (9.2.23)$$

将(9.2.23)式代入(9.2.20)式得

$$\varphi = \varphi^\ominus - b\left(\theta - \frac{1}{2}\right) - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Li}^+] \quad (9.2.24)$$

如果将溶液中锂离子浓度的标准状态直接用  $[\text{Li}^+]^\ominus$  表示, 则

$$\varphi = \varphi^\ominus - b\left(\theta - \frac{1}{2}\right) - \frac{RT}{F} \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{RT}{F} \ln[\text{Li}^+]^\ominus \quad (9.2.25)$$

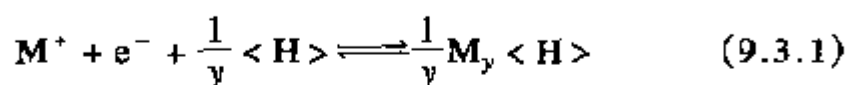
此平衡电极电位表达式的推导过程,都是以阳离子嵌入为对象的,并且没有考虑嵌入度变化时嵌基本体的结构变化和化学性

质的变化,因此(9.2.25)式的适用性有一定的局限。

### 9.3 电化学嵌入反应动力学<sup>[10,18]</sup>

#### 9.3.1 界面电荷迁移动力学公式

将(9.2.18)式的嵌入电极反应改写为:



$M^+$  表示嵌质阳离子。首先假定前向反应(嵌入反应)的速度正比于  $c_B(y_{\max} - y)$  和电极表面溶液中的离子浓度  $[M^+]_s$ , 这里  $c_B(y_{\max} - y)$  表示电极内待嵌入的自由位置,  $c_B$  为电极中嵌基 B 的浓度(单位  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。后向反应(脱嵌反应)的速度正比于  $c_B y$ ,  $c_B y$  为已经被嵌质占有的位置。因此有:

$$r_f = k_f c_B (y_{\max} - y) [M^+]_s \quad (9.3.2)$$

$$r_b = k_b c_B y \quad (9.3.3)$$

$$\frac{i}{FA} = r_f - r_b = k_f c_B (y_{\max} - y) [M^+]_s - k_b c_B y \quad (9.3.4)$$

即

$$\frac{i}{FAc_B y_{\max}} = k_f (1 - \theta) [M^+]_s - k_b \theta \quad (9.3.5)$$

其次,假定速率常数可以表示成 Arrhenius 形式:

$$k_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_f^*}{RT}\right) \quad (9.3.6)$$

$$k_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_b^*}{RT}\right) \quad (9.3.7)$$

下面利用位能和反应坐标的示意图(图 9.2)找出活化能与嵌

$$\Delta U = u_1 N_A y + \frac{u_2}{2} N_A y (N_A y - 1) = u_1 N_A y + \frac{1}{2} u_2 N_A^2 y^2 \quad (9.3.8)$$
$$\Delta G_{\text{int}} = \frac{d\Delta U}{dy} = u_1 N_A + u_2 N_A^2 y_{\text{max}} = a' + b'\theta \quad (9.3.9)$$

式中  $a' = u_1 N_A$ ;  $b' = u_2 N_A^2 y_{\max}$  (9.3.10)



再考虑电位对电子能量的影响。这与普通电极反应的情况相同:当电位从 0 变化到  $\varphi$  时,使得电极上电子的能量下降  $F\varphi$ ,使曲线  $AB$  下降到  $A'B'$ 。这样,当嵌入浓度达到  $y$ ,同时电位改变到



$\varphi$  时,嵌入反应的活化能将从  $\Delta G_{oc}^*$  变到  $\Delta G_c^*$ ,脱嵌反应的活化能将从  $\Delta G_{oa}^*$  改变到  $\Delta G_a^*$ 。

为了得到  $\Delta G_c^*$  和  $\Delta G_a^*$  的定量表达式,我们将虚线  $A'B'$  和  $C'D'$  同时向上移动  $-\Delta G_{int}$ ,这时  $C'D'$  与  $CD$  重合, $A'B'$  移至  $A'B''$  (图 9.3),显然可以得到下列关系式:

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{oc}^* + \alpha(F\varphi + \Delta G_{int}) \quad (9.3.11)$$

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{oa}^* - (1 - \alpha)(F\varphi + \Delta G_{int}) \quad (9.3.12)$$

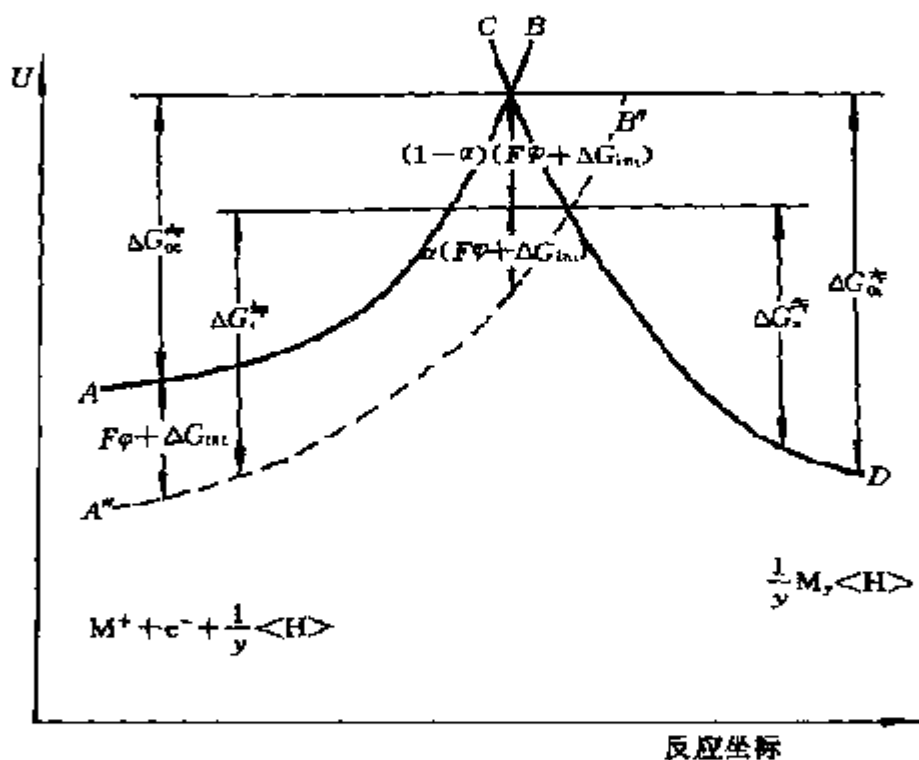


图 9.3 施加电位  $\varphi$  后活化能变化

把这两式分别代入(9.3.6)式,(9.3.7)式得

$$k_f = A'_f \exp \left[ - \frac{\alpha(F\varphi + \Delta G_{int})}{RT} \right] \quad (9.3.13)$$

$$k_b = A'_b \exp \left[ - \frac{(1 - \alpha)(F\varphi + \Delta G_{int})}{RT} \right] \quad (9.3.14)$$

式中

$$A'_f = A_f \exp\left(-\frac{\Delta G_{oc}^*}{RT}\right) \quad (9.3.15)$$

$$A'_b = A_b \exp\left(-\frac{\Delta G_{ob}^*}{RT}\right) \quad (9.3.16)$$

将(9.3.13)式, (9.3.14)式代入(9.3.5)式得

$$\begin{aligned} \frac{i}{FACy_{\max}} &= A'_f(1-\theta)[M^+]_s \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi + a + b\theta)\right] - \\ &A'_b\theta \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varphi + a + b\theta)\right] \end{aligned} \quad (9.3.17)$$

引入 9.2.2 节中定义的标准态, 并设标准速率常数为  $k^\ominus$

$$\begin{aligned} k^\ominus &= A'_f[M^+]^\ominus \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi^\ominus + a + \frac{1}{2}b)\right] \\ &= A'_b \exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varphi^\ominus + a + \frac{1}{2}b)\right] \\ &= \{A'_f[M^+]^\ominus\}^{(1-\alpha)} (A'_b)^\alpha \end{aligned} \quad (9.3.18)$$

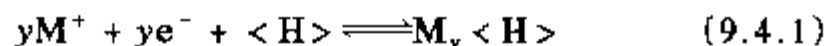
将上式代入(9.3.17)式得

$$\begin{aligned} \frac{i}{FACy_{\max}} &= k^\ominus \left\{ (1-\theta) \frac{[M^+]_s}{[M^+]^\ominus} \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}\left[\varphi - \varphi^\ominus + \left(\theta - \frac{1}{2}\right)b\right]\right] \right\} - \\ &\exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\left[\varphi - \varphi^\ominus + \left(\theta - \frac{1}{2}\right)b\right]\right] \end{aligned} \quad (9.3.19)$$

这就是阳离子嵌入反应的界面电荷迁移动力学方程式。如果令  $i=0$ , 即平衡状态下, 上式可还原成热力学关系式(9.2.25)式, 从这一点上讲, (9.3.19)式是合理的。

## 9.4 离子在电极内的扩散

在电化学嵌入反应



中,速度控制步骤往往是嵌质在嵌基电极中的扩散,因此嵌入反应电极过程动力学主要表现为扩散问题,最重要的动力学参数是嵌质在电极中的扩散系数。

当前测量嵌入扩散系数常用的电化学方法有微电流恒流法、阶跃电位法和交流阻抗法等。

### 9.4.1 平板电极内一维扩散

这里使用微电流恒流法进行研究,一般使用的微电流很小,仅  $0.5 \mu A$  左右。

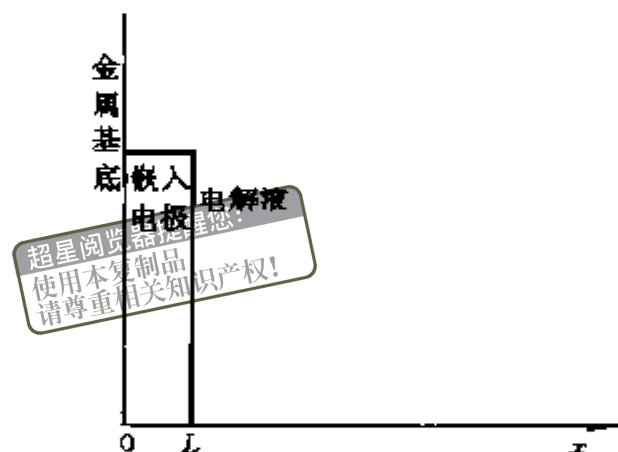


图 9.4 嵌入电极反应扩散模型

嵌入电极反应扩散模型如图 9.4 所示,电极厚度为  $L$ ,扩散方程为

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (9.4.2)$$

式中  $c(x, t)$  表示嵌质离子在电极内的浓度。

初始条件:

$$t = 0, \quad c(x, 0) = c_0 \quad 0 \leq x \leq L \quad (9.4.3)$$

式中  $c_0$  为电极中嵌质离子的初始浓度。

$t > 0$  时的边界条件:

$$D \left( \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (9.4.4)$$

$$D \left( \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right)_{x=L} = \frac{i}{FA} = g_0 \quad (9.4.5)$$

边界条件(9.4.4)式的含义是,嵌质不能跃过嵌基与金属之间的界面,所以在  $x=0$  处的流量为零。在这里的微电流恒流实验中,电流  $i$  是给定的恒定值,因此  $x=L$  处的流量  $g_0$  也是给定值。所以,在区间  $0 \leq x \leq L$ ,有:

$$g(x, t) = D \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} \quad (9.4.6)$$

将(9.4.2)式两边对  $x$  求导,将浓度  $c(x, t)$  的扩散方程转换成流量  $g(x, t)$  的偏微分方程,即

超星浏览器提醒您:  
 使用本复制品  
 请尊重相关知识

$$\frac{\partial g(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 g(x, t)}{\partial x^2} \quad (9.4.7)$$

$$t=0, \quad g(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq L \quad (9.4.8)$$

$$t > 0, \quad g(0, t) = 0 \quad (9.4.9)$$

$$g(L, t) = g_0 \quad (9.4.10)$$

可见,(9.4.7)式是非齐次边界条件的偏微分方程,下面作变量代换使其具有齐次边界条件,然后用分离变量法求解。令

$$g(x, t) = v(x, t) + \frac{g_0}{L}x \quad (9.4.11)$$

将上式代入(9.4.7)式得到变量  $v(x, t)$  的偏微分方程:

$$\frac{\partial v(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v(x, t)}{\partial x^2} \quad (9.4.12)$$

$$t=0, \quad v(x,0) = -\frac{g_0}{L}x, \quad 0 \leq x \leq L \quad (9.4.13)$$

$$t>0, \quad v(0,t) = 0 \quad (9.4.14)$$

$$v(L,t) = 0 \quad (9.4.15)$$

由(9.4.14)式,(9.4.15)式可见,(9.4.12)式是齐次边界条件的偏微分方程,可用分离变量法求解。设

$$v(x,t) = U(x)T(t) \quad (9.4.16)$$

将上式代入(9.4.12)式得

$$\frac{1}{DT(t)} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{U(x)} \frac{d^2 U(x)}{dx^2}$$

等式左边为时间  $t$  的函数,右边为位置  $x$  的函数,因此要使上式成立,两边必须分别等于一个常数。令此常数为  $-\lambda^2$ ,则

$$\frac{1}{DT(t)} \frac{dT(t)}{dt} = -\lambda^2 \quad (9.4.17)$$

$$\frac{1}{U(x)} \frac{d^2 U(x)}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (9.4.18)$$

由此,常微分方程(8.4.17)式,(8.4.18)式的解分别为

$$\left. \begin{aligned} T(t) &= C' \exp(-\lambda^2 Dt) \\ U(x) &= A' \sin \lambda x + B' \cos \lambda x \end{aligned} \right\} \quad (9.4.19)$$

将解代入(9.4.16)式得

$$v(x,t) = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (9.4.20)$$

式中  $A(=A'C')$ ,  $B(=B'C')$ ,  $\lambda$  为待定常数,其数值可通过运用初始条件(9.4.13)式和边界条件(9.4.14)式,(9.4.15)式来确定。

将  $x=0$  代入(9.4.20)式,考虑到边界条件(9.4.14)式必有:  
 $B=0$

将  $x=L$  代入(9.4.20)式,根据边界条件(9.4.15)式,由于  $A$ ,

$B$  不能同时为零, 必有  $\sin \lambda L = 0$ , 故

$$\lambda L = n\pi, \quad \lambda_n = n\pi/L, \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \quad (9.4.21)$$

这样

$$v_n(x, t) = A_n \sin(\lambda_n x) \exp(-\lambda^2 Dt), \quad (n=0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \quad (9.4.22)$$

微分方程的通解应该是各项的线性组合, 因此

$$v(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\lambda_n x) \exp(-\lambda^2 Dt) \quad (9.4.23)$$

再利用初始条件(9.4.13)式, 将  $t=0$  代入(9.4.23)式, 得

$$-\frac{g_0}{L}x = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\lambda_n x)$$

将上式两边各乘  $\sin(\lambda_m x)$ , 然后从 0 到  $L$  对  $x$  积分:

$$-\int_0^L \frac{g_0}{L} x \sin(\lambda_m x) dx = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^L A_n \sin(\lambda_n x) \sin(\lambda_m x) dx \quad (9.4.24)$$

$$-\int_0^L \frac{g_0}{L} x \sin(\lambda_m x) dx = (-1)^m \frac{g_0}{\lambda_m} \quad (9.4.25)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \int_0^L A_n \sin(\lambda_n x) \sin(\lambda_m x) dx = \begin{cases} \frac{1}{2} A_m L, & (n=m) \\ 0, & (n \neq m) \end{cases} \quad (9.4.26)$$

再将(9.4.25)式, (9.4.26)式代入(9.4.24)式得

$$A_m = (-1)^m \frac{2g_0}{m\pi}, \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \cdots) \quad (9.4.27)$$

然后将(9.4.27)式代入(9.4.23)式, 之后再代入(9.4.11)式得

$$g(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2g_0}{n\pi} \sin(\lambda_n x) \exp(-\lambda^2 Dt) + \frac{g_0}{L}x \quad (9.4.28)$$

利用关系式(9.4.6)式可以由流量  $g(x, t)$  求浓度  $c(x, t)$ , 即

$$c(x, t) = \int \frac{g(x, t)}{D} dx + \varphi(t) \quad (9.4.29)$$

将(9.4.28)式代入上式,经过积分得

$$c(x, t) = \frac{g_0 x^2}{2LD} + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2g_0 L}{n^2 \pi^2 D} \cos(\lambda_n x) \exp(-\lambda^2 D t) + \varphi(t) \quad (9.4.30)$$

现在需要确定  $\varphi(t)$ , 按物质守恒, 在 0 到  $t$  时间内进入电极的物质应该等于其在电极内的积累, 即

$$\int_0^t g_0 dt = \int_0^L [c(x, t) - c_0] dx$$

将(9.4.30)式代入上式,经积分得

$$g_0 t = \frac{g_0 L^2}{6D} + \varphi(t) L - c_0 L$$

$$\varphi(t) = \frac{g_0 t}{L} - \frac{g_0 L}{6D} + c_0 \quad (9.4.31)$$

将上式代入(9.4.30)式得

$$\Delta c(x, t) = \frac{g_0 t}{L} + \frac{g_0 L}{D} \left[ \frac{3x^2 - L^2}{6L^2} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos(\lambda_n x) \exp(-\lambda^2 D t) \right] \quad (9.4.32)$$

式中  $\Delta c(x, t) = c(x, t) - c_{00}$

在这里的微电流恒流法中, 由于施加的电流非常微弱, 所以电极电位的改变和浓度的改变都很小, 可以应用下面的关系:

$$\Delta \varphi(t) = \frac{d\varphi(t)}{dc(L, t)} \Delta c(L, t) \quad (9.4.33)$$

式中  $\Delta \varphi(t) = \varphi(t) - \varphi^{eq}$ ,  $\varphi^{eq}$  为平衡电极电位。用  $x = L$  代入(9.4.32)式, 然后再代入(9.4.33)式得

$$\varphi(t) - \varphi^{\text{eq}} = \frac{d\varphi}{dc} \left\{ \frac{g_0 t}{L} + \frac{g_0 L}{D} \left[ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\lambda^2 D t) \right] \right\} \quad (9.4.34)$$

用  $g_0 = i/(FA)$  代入上式, 则

$$\varphi(t) - \varphi^{\text{eq}} = \frac{d\varphi}{dc} \frac{i}{FAL} \left\{ t + \frac{L^2}{D} \left[ \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-\lambda^2 D t) \right] \right\} \quad (9.4.35)$$

在  $t$  较大时, 上式最右端的加和项可以忽略不计, 并令:

$$\frac{d\varphi}{dc} \frac{i}{FAL} = S$$

则

$$\varphi(t) - \varphi^{\text{eq}} = St + \frac{SL^2}{3D} \quad (9.4.36)$$

这样, 在施加微电流一段时间后,  $\varphi(t) - \varphi^{\text{eq}}$  对时间  $t$  应有一直线关系, 该直线外推到  $\varphi$  轴的截距为  $SL^2/3D$ , 由直线的斜率可得  $S$  值, 从而可以求出扩散系数  $D$ 。

对于实际的多晶薄膜嵌入电极, 考虑到粒子沿颗粒边界和颗粒内部的两种扩散途径, 可以得到如下的近似关系式<sup>[10]</sup>:

$$\Delta\varphi(t) = St + \frac{Sr^2}{15D} \quad (9.4.37)$$

其中  $S = \frac{d\varphi(t)}{dc(L, t)} \frac{i}{FAL}$ ,  $r$  为多晶颗粒的平均半径。

本节求解扩散方程的步骤可用下列图解总结:

$$\begin{array}{c} \frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \\ \downarrow \\ \leftarrow g(x, t) = D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \end{array}$$



$$\frac{\partial g(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 g(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{非齐次边界条件的微分方程}$$

$$\longleftarrow \text{令 } g(x,t) = v(x,t) + \frac{g_0}{L}x$$

$$\frac{\partial v(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 v(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{具有齐次边界条件的微分方程}$$

分离变量法:  $v(x,t) = U(x)T(t)$

$$v(x,t) = (A \sin \lambda x + B \cos \lambda x) \exp(-\lambda^2 D t)$$

$$t > 0, \begin{cases} v(0,t) = 0 \\ v(L,t) = 0 \end{cases} \quad \text{用此定常数 } A \text{ 和 } B$$

$$v(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{(-1)^n \frac{2g_0}{n\pi}}_{A_n} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \exp\left(-\frac{n^2\pi^2}{L^2}Dt\right)$$

$$g(x,t) = v(x,t) + \frac{g_0}{L}x$$

$$c(x,t) = \int_0^t \frac{g(x,t)}{D} dt + \varphi(x)$$

$$\text{质量守恒: } \int_0^L g_0 dt = \int_0^L [c(x,t) - c_0] dx, \text{ 求 } \varphi(x)$$

$$c(x,t) = \text{要求的函数}$$

#### 9.4.2 圆柱形电极内扩散

第三章 3.4.3 节已经在恒电流条件下对圆柱形电极内的扩散问题进行了讨论,通过求解扩散方程得到了嵌入粒子浓度  $c(r,t)$  的表达式

$$c(r,t) = \frac{1}{D} \left\{ \frac{g_0}{2a} r^2 + \sum_{i=1}^{\infty} A_i \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} Dt\right) \int_0^r J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) dr \right\} + \varphi(t) \quad (9.4.38)$$

式中

$$\varphi(t) = c_0 + \frac{2g_0t}{a} - \frac{g_0a}{4D} - \frac{2}{a^2} \sum_{i=1}^{\infty} A_i S_i(x_i) \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} Dt\right) \quad (9.4.39)$$

$$S_i(x_i) = \int_0^a r \int_0^r J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) dr dr \quad (9.4.40)$$

$c_0$  为嵌质粒子在电极中的初始浓度。

把(9.4.39)式代入(9.4.40)式,并将  $r = a$  代入,得到电极表面浓度表达式

$$c(r, t) - c_0 = \frac{2g_0t}{a} + \frac{g_0a}{4D} + \sum_{i=1}^{\infty} A_i \exp\left(-\frac{x_i^2}{a^2} Dt\right) \left\{ \frac{a^2}{2} \int_0^r J_1\left(\frac{x_i}{a} r\right) dr + S_i(x_i) \right\} \quad (9.4.41)$$

上式右端最后一项非常复杂,但在时间  $t$  较大时可以忽略不计,从而使上式简化为

$$c(r, t) - c_0 = \frac{2g_0t}{a} + \frac{g_0a}{4D} \quad (9.4.42)$$

与上一节的平板电极一样,这里也是施加微小恒电流,因此可以近似地用(9.4.33)式表示  $\Delta\varphi(t)$  与  $\Delta c(a, t)$  的关系:

$$\Delta\varphi(t) = \frac{d\varphi(t)}{dc(a, t)} \Delta c(a, t) \quad (9.4.43)$$

当  $t$  较大时,用(9.4.42)式代入得

$$\Delta\varphi(t) = \frac{d\varphi(t)}{dc(a, t)} g_0 \left( \frac{2t}{a} + \frac{a}{4D} \right) \quad (9.4.44)$$

用  $g_0 = i/(FA)$  代入,并令:

$$S = \frac{d\varphi(t)}{dc(a, t)} \cdot \frac{i}{FA} \quad (9.4.45)$$

则

$$\Delta \varphi(t) = \varphi(t) - \varphi^{\text{eq}} = \frac{aS}{4D} + \frac{2S}{a}t \quad (9.4.46)$$

这样,用与上一节同样的方法可以求出扩散系数  $D$ 。

### 9.4.3 球形电极内扩散

这里采用电位阶跃的方法进行研究。并且假定电极反应可逆,即当电位恒定时电极表面的浓度亦恒定。这时扩散方程和边界条件为

$$t=0, c(r,0) = c_0, 0 \leq r \leq a \quad (9.4.47)$$

$$t>0, c(a,t) = c_a \quad (9.4.48)$$

按照 3.4.2 节叙述的求解球形电极扩散方程的方法,令:

$$U(r,t) = rc(r,t) \quad (9.4.49)$$

得到  $U(r,t)$  的扩散方程:

$$\frac{\partial U(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U(r,t)}{\partial r^2} \quad (9.4.50)$$

$$t=0, U(r,0) = rc_0, 0 \leq r \leq a \quad (9.4.51)$$

$$t>0, U(0,t) = 0 \quad (9.4.52)$$

$$U(a,t) = ac_a \quad (9.4.53)$$

用 Laplace 变换法求解方程(9.4.50)式得

$$\bar{U}(r,p) = \frac{rc_0}{p} + A(p)\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}r\right) + B(p)\exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}}r\right) \quad (9.4.54)$$

对边界条件(9.4.52)式,(9.4.53)式作 Laplace 变换得

$$\bar{U}(0,p) = 0 \quad (9.4.55)$$

$$\bar{U}(a, p) = \frac{ac_1}{p} \quad (9.4.56)$$

将  $r=0$  和  $r=a$  分别代入(9.4.54)式, 然后与以上两式比较得

$$\begin{aligned} A(p) + B(p) &= 0 \\ \frac{ac_0}{p} + A(p)\exp\left(-\sqrt{\frac{p}{D}}a\right) + B(p)\exp\left(\sqrt{\frac{p}{D}}a\right) &= \frac{ac_1}{p} \end{aligned} \quad (9.4.57)$$

从而可以求出:

$$A(p) = -B(p) = -\frac{2a\Delta c}{p\sinh(\lambda a)} \quad (9.4.58)$$

式中  $\lambda = \sqrt{p/D}$ ,  $\Delta c = c_1 - c_0$

将(9.4.58)式代入(9.4.54)式得

$$\bar{U}(r, p) = \frac{rc_0}{p} + \frac{a\Delta c \sinh(\lambda r)}{p \sinh(\lambda a)} \quad (9.4.59)$$

$$\bar{c}(r, p) = \frac{\bar{U}(r, p)}{r} = \frac{c_0}{p} + \frac{a\Delta c \sinh(\lambda r)}{pr \sinh(\lambda a)} \quad (9.4.60)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{c}(r, p)}{\partial r} &= \frac{a\Delta c}{p \sinh(\lambda a)} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\sinh(\lambda r)}{r} \right) \\ &= \frac{a\Delta c \lambda \cosh(\lambda r)}{pr \sinh(\lambda a)} - \frac{a\Delta c \sinh(\lambda r)}{pr^2 \sinh(\lambda a)} \end{aligned}$$

将  $r=a$  代入上式可以得到电极表面处浓度梯度的 Laplace 变换:

$$\left[ \frac{\partial \bar{c}(r, p)}{\partial r} \right]_{r=a} = \frac{\Delta c \lambda \cosh(\lambda a)}{p \sinh(\lambda a)} - \frac{\Delta c}{pa} \quad (9.4.61)$$

由于:

$$\frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \frac{1 + e^{-2x}}{1 - e^{-2x}}$$

$$\begin{aligned}
&= (1 + e^{-2x}) \left( \sum_{m=0}^{\infty} e^{-2mx} \right) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-2mx} + \sum_{m=0}^{\infty} e^{-2(m+1)x} \\
&= 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} e^{-2mx}
\end{aligned} \tag{9.4.62}$$

这样：

$$\frac{\bar{i}(p)}{nFAD} = \left[ \frac{\partial \bar{c}(r, p)}{\partial r} \right]_{r=a} = -\frac{\Delta c}{ap} + \frac{\Delta c}{\sqrt{Dp}} \left( 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} e^{-2m\lambda a} \right) \tag{9.4.63}$$

反 Laplace 变换得

$$\frac{i(t)}{nFAD} = -\frac{\Delta c}{a} + \frac{\Delta c}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{2\Delta c}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{m=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{m^2 a^2}{Dt}\right) \tag{9.4.64}$$

上式最后一项在  $t$  不是很大时可以忽略不计，这样(9.4.64)式可以简化为

$$\frac{i(t)}{nFAD} = \frac{\Delta c}{\sqrt{\pi Dt}} - \frac{\Delta c}{a} \tag{9.4.65}$$

此式表明，在时间较短时，电流与时间的平方根之间有线性关系。这种关系亦可以用来求扩散系数。

根据以上讨论的嵌入电极内扩散的研究方法，以及后面将要介绍的嵌入电极过程交流阻抗研究方法，人们已经研究了一些体系的扩散系数，测量结果列于表 9.2 中。

表 9.2 嵌合物中离子的化学扩散系数

嵌 合 物	扩散离子	嵌基结构特点	测量温度/℃	$D/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	参考文献
$\text{Li}_3\text{Sb}$	$\text{Li}^+$	合 金	360	$2 \times 10^{-3}$	[21]
$\text{Li}_{0.5}\text{Ti}_{1.01}\text{S}_2$	$\text{Li}^+$	层状, 单晶	室温	$10^{-8}$	[22]

续表

嵌 合 物	扩散离子	嵌基结构特点	测量温度/℃	$D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	参考文献
$\text{Na}_{0.44}\text{Ti}_{1.02}\text{S}_2$	$\text{Na}^+$	层状, 单晶	室温	$10^{-9}$	[22]
$\text{Li}_x\text{TaS}_2$ ( $0.25 \leq x \leq 0.75$ )	$\text{Li}^+$	层状, 粉末	室温	$10^{-9}$	[23]
$\beta\text{-Na}_{0.32}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Na}^+$	层状	室温	$10^{-12} \sim 10^{-13}$	[24]
$\text{H}_x\text{WO}_3$ ( $x < 0.4$ )	$\text{H}^+$	弯曲隧道	室温	$10^{-9}$	[25]
$\text{Li}_x\text{WO}_3$ ( $0.10 \leq x \leq 0.26$ )	$\text{Li}^+$	弯曲隧道	25	$10^{-11} \sim 10^{-12}$	[20]
$\text{Li}_x\text{TiO}_2$ ( $0.1 \leq x \leq 0.2$ )	$\text{Li}^+$	隧道结构	室温	$10^{-11} \sim 10^{-12}$	[7]
$\text{Na}_{0.6}\text{WO}_3$	$\text{Na}^+$	弯曲隧道	室温	$10^{-15}$	[24]
PPy( $\text{Cl}^-$ )	$\text{Cl}^-$	聚合物	室温	$1.8 \times 10^{-9}$	[26]

## 9.5 嵌入电极反应的交流阻抗

Ho C 和 Huggins 等<sup>[20]</sup>首先将交流阻抗方法用于研究嵌入电极反应。他们对离子嵌入薄膜电极的反应进行了理论处理, 推导出了扩散阻抗  $Z_w$  的表达式。他们的理论处理过程如下:

取图 9.4 那样的嵌入电极模型, 这里处理薄膜电极, 电极厚度  $L$  较小。由于在交流阻抗的测量中, 使用的正弦波交流信号振幅很小, 因而电极表面及内部浓度的变化也很小, 浓度变化可以用  $\delta c(x, t)$  表示。扩散方程表示为

$$\frac{\partial[\delta c(x, t)]}{\partial t} = D \frac{\partial^2[\delta c(x, t)]}{\partial x^2} \quad (9.5.1)$$

式中  $c$  表示电极单位体积中嵌入物质的原子数。

对系统施加小振幅正弦电压信号:

$$\delta E = v_0 \sin \omega t \quad v_0 < 10\text{mV} \quad (9.5.2)$$

当达到稳态时,电极表面的嵌入浓度将由  $y$  变为  $y + \delta y$ , 这里:

$$\delta y = \frac{V_m}{N_A} \delta c(L, t) \quad (9.5.3)$$

式中  $N_A$  为阿伏加德罗常数,  $V_m$  为嵌合物  $M_y < H >$  的摩尔体积, 并假定它在  $\delta y$  范围内不变。

由于交流阻抗实验是从平衡态开始, 故扩散方程(9.5.1)式的初始条件为

$$\delta c(x, 0) = 0 \quad (9.5.4)$$

根据电极与电子导体(金属)衬底间离子的不可穿透性, 得到(9.5.1)式的第一个边界条件:

$$\left[ \frac{\partial \delta c(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (9.5.5)$$

由于  $\delta E$  和  $\delta y$  都很小, 因而可以假定:

$$\frac{\delta E}{\delta y} = \frac{dE}{dy}$$

$$\text{即} \quad \delta y = \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} v_0 \sin \omega t \quad (9.5.6)$$

将上式代入(9.5.3)式得到第二个边界条件:

$$\delta c(L, t) = \alpha \sin \omega t \quad (9.5.7)$$

其中

$$\alpha = \frac{N_A}{V_m} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} v_0 \quad (9.5.8)$$

### 9.5.1 扩散方程的求解

在求解扩散方程(9.5.1)式之前, 为了书写方便, 令  $\delta c(x, t) = u(x, t)$ , 则原方程及各初始、边界条件变为

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \quad (9.5.9)$$

$$t=0 \text{ 时, } u(x, 0) = 0 \quad (9.5.10)$$

$$t>0 \text{ 时, } \left[ \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (9.5.11)$$

$$u(L, t) = a \sin \omega t \quad (9.5.12)$$

利用 Laplace 变换法求解(9.5.9)式。根据 3.4.1 节的讨论,有

$$\bar{u}(x, p) = Ae^{\lambda x} + Be^{-\lambda x} \quad (9.5.13)$$

这里已经利用了初始条件(9.5.10)式中  $\lambda = \sqrt{p/D}$ 。

$$\frac{d}{dx} \bar{u}(x, p) = \lambda (Ae^{\lambda x} - Be^{-\lambda x}) \quad (9.5.14)$$

对(9.5.11)式作 Laplace 变换,然后代入(9.5.13)式得  $A = B$ ,然后再对(9.5.12)式作 Laplace 变换,并代入(9.5.13)式得

$$A(e^{\lambda L} + e^{-\lambda L}) = \frac{\alpha \omega}{\omega^2 + p^2}$$

$$A(p) = \frac{\alpha \omega}{2(\omega^2 + p^2)} \cdot \frac{1}{\cosh(\lambda L)} \quad (9.5.15)$$

将上式代回(9.5.13)式得

$$\bar{u}(x, p) = \frac{\alpha \omega}{\omega^2 + p^2} \cdot \frac{\cosh(\lambda x)}{\cosh(\lambda L)} \quad (9.5.16)$$

上式函数形式复杂,直接进行反 Laplace 变换很困难,下面利用留数法则对其进行反 Laplace 变换。根据留数法则:

$$u(x, t) = \sum_{r=1, p=p_r}^n \text{res}[e^{pt} \bar{u}(x, p)] \quad (9.5.17)$$

式中  $p_r$  为  $e^{pt} \bar{u}(x, p)$  的一阶奇点。因为



$$p^2 + \omega^2 = (p - j\omega)(p + j\omega)$$

$$\cosh(\lambda L) = \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{D}}L\right) = \prod_{n=0}^{\infty} \left[1 + \frac{4pL^2}{D(2n+1)^2\pi^2}\right]$$

所以根据(9.5.16)式  $\bar{u}(x, p)$  的一阶奇点是:  $j\omega$ ,  $-j\omega$  以及  $-\frac{D(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}$ , 其中  $n=0, 1, 2, 3, \dots$

当  $p = j\omega$  时

$$\text{res}[e^{pt}\bar{u}(x, p)] = \frac{\alpha}{2j} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{j\omega/D}x)}{\cosh(\sqrt{j\omega/D}L)} e^{j\omega t}$$

当  $p = -j\omega$  时

$$\text{res}[e^{pt}\bar{u}(x, p)] = -\frac{\alpha}{2j} \cdot \frac{\cosh(\sqrt{j\omega/D}x)}{\cosh(\sqrt{j\omega/D}L)} e^{-j\omega t}$$

当  $p = p_n = -\frac{D(2n+1)^2\pi^2}{4L^2}$  时

$$\text{res}[e^{pt}\bar{u}(x, p)] = \frac{\alpha\omega}{p_n^2 + \omega^2} \cdot \frac{\sqrt{p_n D} \cosh(\sqrt{p_n/D}x)}{L \sinh(\sqrt{p_n/D}L)} e^{p_n t}$$

将以上各式代入(9.5.17)式得

$$u(x, t) = \frac{\alpha}{2j} \left[ \frac{\cosh(\sqrt{j\omega/D}x)}{\cosh(\sqrt{j\omega/D}L)} e^{j\omega t} - \frac{\cosh(\sqrt{-j\omega/D}x)}{\cosh(\sqrt{-j\omega/D}L)} e^{-j\omega t} \right] + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha\omega \sqrt{p_n D}}{L(p^2 + \omega^2) \sinh(\sqrt{p_n/D}L)} e^{p_n t} \quad (9.5.18)$$

交流阻抗研究的是稳态性质, 这样当  $t \rightarrow \infty$  时

$$e^{p_n t} = \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2\pi^2}{4L^2} t\right] \rightarrow 0$$

因而, (9.5.18)式右端的无穷加和项可以忽略。另外, 因为

$$j = e^{j\frac{\pi}{2}}, \sqrt{j} = e^{j\frac{\pi}{4}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+j)$$

$$-j = e^{-j\frac{\pi}{2}}, \sqrt{-j} = e^{-j\frac{\pi}{4}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-j)$$

再令  $\sqrt{\frac{\omega}{2D}} = k$  (9.5.19)

这样,当施加正弦波电压信号,经过一段相当长时间达到稳定状态后,有

$$u(x, t) = \frac{\alpha}{2j} \left\{ \frac{\cosh[kx(1+j)]}{\cosh[kL(1+j)]} e^{j\omega t} - \frac{\cosh[kx(1-j)]}{\cosh[kL(1-j)]} e^{-j\omega t} \right\} \quad (9.5.20)$$

$$\left[ \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L} = \frac{k\alpha}{2j}$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{(1+j)\sinh[kL(1+j)]}{\cosh[kL(1+j)]} e^{j\omega t} - \frac{(1-j)\sinh[kL(1-j)]}{\cosh[kL(1-j)]} e^{-j\omega t} \right\} \\ &= \frac{k\alpha}{2} \{ (1-j)\text{th}[kL(1+j)] e^{j\omega t} + (1-j)\text{th}[kL(1-j)] e^{-j\omega t} \} \\ &= \frac{k\alpha}{2} \{ (1-j)\text{th}[kL(1+j)] + (1+j)\text{th}[kL(1-j)] \} \cos\omega t + \\ & \quad \{ (1+j)\text{th}[kL(1+j)] + (1-j)\text{th}[kL(1-j)] \} \sin\omega t \quad (9.5.21) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (1-j)\text{th}[kL(1+j)] + (1+j)\text{th}[kL(1-j)] \\ &= \frac{[1-j]\sinh[kL(1+j)]\cosh[kL(1-j)] + (1+j)\cosh[kL(1+j)]\sinh[kL(1-j)]}{\cosh[kL(1+j)]\cosh[kL(1-j)]} \\ &= \frac{(1-j)[\sinh(2kL) + j\sin(2kL)] + (1+j)[\sinh(2kL) - j\sin(2kL)]}{\cosh(2kL) + \cos(2kL)} \\ &= \frac{\sinh(2kL) + \sin(2kL)}{\sinh^2(kL) + \cos^2(kL)} \end{aligned}$$

同理

$$(1+j)\operatorname{th}[kL(1+j)] + (1-j)\operatorname{th}[kL(1-j)] = \frac{\sinh(2kL) - \sin(2kL)}{\sinh^2(kL) + \cos^2(kL)}$$

令:

$$h = \sinh(2kL); s = \sin(2kL); d = \sinh^2(kL) + \cos^2(kL) \quad (9.5.22)$$

将以上各式代入(9.5.21)得

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right]_{x=L} &= \frac{k\alpha}{2d} [(h+s)\cos\omega t + (h-s)\sin\omega t] \\ &= \frac{k\alpha}{\sqrt{2}d} \sqrt{h^2 + s^2} \sin(\omega t + \beta) \end{aligned} \quad (9.5.23)$$

式中  $\beta = \arctg \frac{h+s}{h-s} \quad (9.5.24)$

将(9.5.23)式中的  $u(x,t)$  用  $\delta c(x,t)$  代入, 得到表示电极表面浓度梯度的解:

$$\left[ \frac{\partial [\delta c(x,t)]}{\partial x} \right]_{x=L} = \tau \sin(\omega t + \beta) \quad (9.5.25)$$

式中

$$\tau = \frac{k\alpha}{\sqrt{2}d} \sqrt{h^2 + s^2} \quad (9.5.26)$$

## 9.5.2 扩散阻抗

根据(9.5.25)式, 很容易得到扩散电流  $i_d$  的表达式:

$$i_d = D \frac{nFA}{N_A} \left[ \frac{\partial [\delta c(x,t)]}{\partial x} \right]_{x=L} = D \frac{nFA}{N_A} \tau \sin(\omega t + \beta) \quad (9.5.27)$$

对于振幅  $i_0$  (即上式中  $D \frac{nFA}{N_A} \tau$ ),  $\tau$  用(9.5.26)式代入,  $k, \alpha$  用(9.5.19)式和(9.5.8)式代入得

$$i_0 = \frac{nFAv_0}{V_m} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \frac{\sqrt{\omega D}}{2} \frac{\sqrt{h^2 + s^2}}{d} \quad (9.5.28)$$

在两种极限情况下上式可以大大简化。

(1) 当  $kL = \sqrt{\omega/2DL} \gg 1$  (高频、慢扩散) 时, 即  $\omega \gg 2D/L^2$  时,

$$\frac{h+s}{h-s} = \frac{\sinh(2kL) + \sin(2kL)}{\sinh(2kL) - \sin(2kL)} \approx \frac{\sinh(2kL)}{\sinh(2kL)} = 1 \quad (9.5.29)$$

代入(9.5.24)式得

$$\beta = \arctan(1) = \pi/4 \quad (9.5.30)$$

同样

$$\frac{\sqrt{h^2 + s^2}}{d} \approx \sqrt{\frac{\sinh^2(2kL)}{\sinh^2(kL)}} \approx \frac{\frac{1}{2}e^{2kL}}{\frac{1}{4}e^{2kL}} = 2 \quad (9.5.31)$$

代入(9.5.28)得

$$i_0 = \frac{nFAv_0}{V_m} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \sqrt{\omega D} \quad (9.5.32)$$

这样可以得到复阻抗:

$$Z_w = |Z| \cos \frac{\pi}{4} - j|Z| \sin \frac{\pi}{4} = \frac{|Z|}{\sqrt{2}} (1-j) \quad (9.5.33)$$

$$|Z| = \frac{V_n}{nFA\sqrt{D}} \left| \frac{dE}{dy} \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (9.5.34)$$

可见,在这种情况下,阻抗图是一条与实轴成  $45^\circ$  角的直线。当已知  $dE/dy$  时(这可由库仑滴定法求出),根据(9.5.34)式可以从扩散阻抗值求出扩散系数  $D$ 。

(2) 当  $kL \ll 1$ , 即  $\omega \ll 2D/L^2$  时,

$$h = \sinh(2kL) \rightarrow 2kL$$

$$s = \sin(2kL) \rightarrow 2kL$$

$$d = \sinh^2(kL) + \cos^2(kL) \rightarrow k^2 L^2 + 1$$

从而

$$\begin{aligned} \frac{h+s}{h-s} &\approx \frac{2kL+2kL}{2kL-2kL} \rightarrow \infty \sqrt{\frac{h^2+s^2}{d}} \approx \frac{\sqrt{4k^2L^2+4k^2L^2}}{k^2L^2+1} \approx 2\sqrt{2}kL \\ &= 2\sqrt{\omega/DL} \end{aligned}$$

因此

$$i_0 = \frac{nFAv_0}{V_m} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} L \omega \quad (9.5.35)$$

$$\beta = \text{arctg}(\infty) = \frac{\pi}{2} \quad (9.5.36)$$

这样

$$|Z| = \left| \frac{v_0}{i_0} \right| = \frac{V_m}{nFAL\omega} \left| \frac{dE}{dy} \right| \quad (9.5.37)$$

阻抗虚部

$$Z_i = |Z| \sin \beta = |Z| = \frac{1}{\omega cL} \quad (9.5.38)$$

在计算阻抗实部时, 为避免过分的近似, 对  $\cos \beta$  作进一步的处理: 根据  $\beta$  的表达式(9.5.30)式

$$\cos \beta = \frac{1}{\sqrt{1 + [(h+s)/(h-s)]^2}} = \frac{|h-s|}{\sqrt{2(h^2+s^2)}} \quad (9.5.39)$$

取自然对数的幂级数展开式到三次方项, 则

$$h = \frac{1}{2}(e^{2kL} - e^{-2kL}) \approx \frac{1}{2} \left[ 2(2kL) + 2 \cdot \frac{(2kL)^3}{3!} \right] = 2kL + \frac{4}{3} k^3 L^3$$

$$s = \sin(2kL) \approx 2kL - \frac{(2kL)^3}{3!} = 2kL - \frac{4}{3} k^3 L^3$$

这样

$$h - s = \frac{8}{3} k^3 L^3$$

$$h^2 + s^2 \approx 8 k^2 L^2 + \frac{32}{9} k^6 L^6 \approx 8 k^2 L^2$$

代入(9.5.39)得:

$$\cos \beta = \frac{\frac{8}{3} k^3 L^3}{4 k L} = \frac{2}{3} k^2 L^2 \quad (9.5.40)$$

因此

$$Z_i = |Z| \cos \beta \doteq |Z| \frac{2}{3} k^2 L^2 = \frac{V_m}{3 n F A D} \left| \frac{dE}{dy} \right| = R_L \quad (9.5.41)$$

由(9.5.41)式和(9.5.38)式表明,在极低频情况下  $Z_i$  与频率无关,复阻抗图为与  $Z_i$  轴垂直的一条直线。根据此  $R_L$  亦可求扩散系数。

Ho C 等<sup>[20]</sup>用这种方法测得锂离子在  $WO_3$  薄膜电极中的扩散系数为  $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。除了测量锂离子在无机嵌入电极中的扩散系数外,这种方法也已成功地用于测量阴离子在导电聚合物嵌入电极中的扩散系数<sup>[21~26]</sup>。

### 参考文献

- [1] Schauffaut P. J. *Prakt Chem*, 1841, 21: 155
- [2] Ruderff W. *Angew Chem*, 1959, 71: 487
- [3] Whittingham M. S. *Prog Solid State Chem*, 1978, 12: 41
- [4] Deb S. K. *Appl Opt Suppl*, 1969, p. 192
- [5] Steele B. C. H. In: *Past Ion Transport in Solid State Batteries and Devices* (Good W. Van, ed) North Holland Publishing Co, 1973, p. 103
- [6] Wu Haoqing et al. I. S. E. 33rd Meeting, (France, 1982), Extended Abstracts, pp. 347 - 349
- [7] 邢雪坤, 吴浩青. *化学学报*, 1982, 40(3): 303

- [8] 邢雪坤,吴浩青.化学学报,1984,42(3):220
- [9] 李永舫,吴浩青.化学学报,1987,45:1147
- [10] Li Yongfang, Wu Haoqing. *Electrochim. Acta*, 1989, 34:157
- [11] Yongfang Li, Baozhen Yan, Jing Yang et al. *Synth Met*, 1988, 25:79
- [12] Yongfang Li, Ranyuan Qian. *J Electroanal Chem*, 1993, 362:267; *Synth Met*, 1989, 28: C127
- [13] Nagelberg A S et al. *J Solid State Chem*, 1979, 29:345
- [14] Whittingham M S. *Intercalation Chemistry*. (Whittingham M S, Jacobson A J ed) Academic Press, New York, 1982, p.15
- [15] Crandall R S et al. *Solid State Commun*, 1976, 18:1409
- [16] Armond M E, *Materials for Advanced Batteries* (Murphy D W et al, ed) Plenum Press, New York, 1980, p.145
- [17] Tomeruck Z et al. *J Electrochem Soc*, 1980, 127:1881
- [18] Barral G, Diard J P, Montella C. *Electrochim Acta*, 1984, 29:239
- [19] Green M et al. *Thin Solid Films*, 1976, 38:89; 1978, 50:143
- [20] Ho C, Huggins. *J Electrochem Soc*, 1980, 127:343
- [21] Weppner W, Huggins R A. *J Electrochem Soc*, 1977, 124:1569
- [22] Winn D A et al. *Mater Res Bull*, 1976, 11:559
- [23] Bass S, Worrell W L. In: *Fast ion transport in solid electrodes and electrolytes* (Vashita P. et al, ed) Elsevier North Holland Inc, 1979, p.149
- [24] Scholtens B B. *Mater Res Bull*, 1976, 11:1533
- [25] Mohapara S K. *J Electrochem Soc*, 1978, 125:284
- [26] Yongfang Li, Ranyuan Qian. *Synth Met*, 1994, 64:241

# 符号表

$a$	活度	$D_{\text{Rd}}$	还原剂的扩散系数
$A$	电极面积; 溶液界面面积	$D_i^0$	溶液区域内的介电常数平均值
$b$	相互作用能	$D_x^0$	距电极 $x$ 处的介电常数
$c$	浓度	$e$	电子
$c^b$	溶液本体中的离子浓度		交流电压
$c_{\text{Ox}}$	氧化剂的浓度	$E$	电压
$c_{\text{Rd}}$	还原剂的浓度		电极电位
$c_x$	双电层中距离电极 $x$ 处的离子浓度		电子能量
$C$	电容	$E_{\text{C}}$	(半导体的)导带底
$C_d$	双电层电容	$E_{\text{F}}$	费米(Fermi)能级
$C_{\text{dl}}$	微分电容	$E_{\text{g}}$	(半导体的)禁带宽度(带隙宽度)
$C_{\text{D}}$	分散层电容	$E_{\text{V}}$	(半导体的)价带顶
$C_{\text{H}}$	紧密层电容	$\text{erf}(x)$	$x$ 的误差函数
CV	循环伏安法	$\text{erfc}(x)$	$x$ 的余误差函数
$d$	双电层厚度	$f$	频率
	扩散层厚度	$f(E)$	Fermi-Dirac 分布函数
	密度	$\bar{f}(p)$	函数 $f(t)$ 的 Laplace 变换, 称象函数
$D$	自扩散系数或简称扩散系数 <sup>①</sup>	$F$	Faraday 常数
$\tilde{D}$	化学扩散系数 <sup>①</sup>	$g$	重力加速度
$D_i$	物质 $i$ 的自扩散系数	$g(E)$	导带中的态密度
$D_{\text{Ox}}$	氧化剂的扩散系数		

①  $\tilde{D} = D \frac{d \ln a}{d \ln c}$  (Darken 方程)



$\Delta G_a$	阳极反应活化能	$k$	反应速率常数
$\Delta G_c$	阴极反应活化能		玻耳兹曼 (Boltzmann) 常数
$\Delta G_i$	嵌入自由能	$k^\ominus$	标准反应速率常数
$h$	高度	$k_b$	后向反应速率常数
	普兰克 (Planck) 常数	$k_f$	前向反应速率常数
$\Delta H_i$	嵌入焓	$L$	少数载流子扩散长度
$i$	电流	$L\{f(t)\}$	函数 $f(t)$ 的 Laplace 变换
$i_0$	交换电流	LSV	线性电位扫描法
$i_a$	氧化电流	$m_e$	电子质量
$i_c$	还原电流	$m_h$	空穴质量
	充电电流	$n_x$	反应电子数
$i_d$	扩散控制电流	$n$	(半导体) 导带中的电子浓度
$i_f$	法拉第电流		度
$i_l$	质传递极限电流	$n_i$	(半导体) 本征载体浓度
$i_{l,c}$	阴极极限电流	$n_+$	正离子价
$i_{l,a}$	阳极极限电流	$n_-$	负离子价
$i_p$	(循环伏安图) 峰电流	$N_A$	阿伏加德罗常数
$i_{pa}$	(循环伏安图) 氧化 (阳极) 峰电流		电子受体浓度
$i_{pc}$	(循环伏安图) 还原 (阴极) 峰电流	$N_C$	导带中的有效态密度
		$N_D$	电子给体浓度
$i_{ph}$	光电流	$N_V$	价带中的有效态密度
$I_\lambda$	光强度	NHE	标准氢电极
[HP]	内 Helmholtz 面	$O_x$	氧化态
$j$	虚数符号 ( $=\sqrt{-1}$ )	OHP	外 Helmholtz 面
	电流密度	$p$	Laplace 变量
$j_0$	交换电流密度		价带中的空穴浓度
$J$	物质的流量	$P$	功率
	光电流密度	$q$	电荷密度
$J_n(x)$	第一类贝塞尔函数		电量
		$q_M$	电极表面电荷密度
			金属相的过剩电荷密度

$q_s$	溶液相的过剩电荷密度	$Y_i$	复导纳实部
$R$	理想气体常数	$Y_j$	复导纳虚部
	电阻	$y_n(x)$	第二类贝塞尔函数
$R_{ct}$	电荷传递电阻	$z_i$	离子的电价
$R_i, R_Q$	溶液电阻	$Z$	交流阻抗, 复阻抗
$R_m$	质传递电阻	$Z_1$	阻抗 $Z$ 的实部
Rd	还原态	$Z_j$	阻抗 $Z$ 的虚部
$S_r(r)$	阶跃函数	$Z_i$	法拉第阻抗
$\Delta S_i$	嵌入熵	$Z_w$	扩散阻抗, Warburg 阻抗
$S_d$	分布熵	$\alpha$	阴极反应的电子传递系数
$t$	离子迁移数		吸光系数
	时间	$\gamma$	界面张力
$T$	绝对温度, K	$\Gamma$	吸附物的界面积度
$u$	离子淌度	$\Gamma_+$	阳离子的吸附量
$U$	内能	$\Gamma_-$	阴离子的吸附量
$v$	速度	$\nabla^2$	Laplace 算符
	电位扫描速度	$\Phi$	功函数
$v_f$	前向反应速度	$\eta$	过电位
$v_b$	后向反应速度	$\Delta G_i^\ominus$	标准吸附自由能
$v_m$	质传递速度	$\epsilon$	介电常数
$V$	电位差	$\epsilon_0$	真空中的介电常数
$V_B$	能带弯曲	$\eta$	溶液的黏度
$V_m$	嵌合物的摩尔体积		关联过电位
$W$	空间电荷层的宽(厚)度	$\theta$	吸附覆盖度
$x$	距离	$\lambda$	波长
$x_2$	离子与电极之间的最近距离	$\lambda_0$	离子摩尔电导
		$\Lambda_m$	溶液的摩尔电导
$X_C$	容抗	$\mu_i$	溶液中组分 $i$ 的化学位
$y$	嵌入度, 嵌入浓度	$\mu_j$	除 $i$ 组分外其余组分的化学位
$y_{max}$	最大嵌入度		学位
$Y$	复导纳	$\rho_x$	离电极距离 $x$ 处的电荷密

	度	$\varphi_{1/2}$	半波电位
$\tau$	过渡时间(恒电流法)	$\varphi_{p/2}$	半峰电位
	电位扫描半周期(循环伏安法)	$\varphi_p$	峰电位
	少数载流子寿命	$\varphi_{pa}$	阳极峰电位
$\varphi$	电位, 电极电位	$\varphi_{pc}$	阴极峰电位
	相位	$\Delta\varphi_p$	阳极峰电位与阴极峰电位之差
$\varphi^\ominus$	标准电极电位		光电压
$\varphi^{\ominus'}$	表观标准电极电位	$\varphi_{ph}$	双电层内 $x$ 处的电位
$\varphi^{\text{eq}}$	平衡电极电位	$\varphi_x$	双电层内 $x_2$ 处的电位
$\varphi_{abc}$	绝对电极电位	$\varphi_2$	远离电极的溶液本体中的电位(一般取作零)
$\varphi_{\text{cell}}$	电池电动势	$\varphi_s$	波长为 $\lambda$ 的光的量子产率
$\varphi_s$	相对于零电荷电位的电极电位	$\Phi_1$	电位差
$\varphi_{fb}$	(半导体)平带电位	$\psi$	电流函数
$\varphi_{\text{PZC}}$	零电荷电位	$\chi$	分散层电位降
$\varphi_i$	电位扫描时的开始电位	$\psi_1$	角速度
$\varphi_j$	液接电位, 或扩散电位	$\omega$	频率( $= 2\pi f$ )

## 索 引

Bessel 方程 58  
Bessel 函数 58  
Bockris 模型 15  
Boltzmann 方程, 分布 3, 175  
Butler - Volmer 方程 39  
Cottrell 方程 89  
Fermi 能级 175  
Fermi - Dirac 分布函数 175  
Fick(菲克)第一扩散定律 68  
Fick(菲克)第二扩散定律 69  
Gouy - Chapman 模型 3  
Grahame 模型 11  
Helmholtz 模型 7  
Helmholtz 层 8, 182  
Henderson 公式 60  
Lippmann 方程 6, 16  
Laplace 算符 70  
Nernst(能斯特)方程 32  
Sand 方程 136  
Stern 模型 7  
Tafel(塔菲尔)公式 41  
Tafel 图 43  
Warburg 阻抗 149

### 四划

介电常数 4  
双电层 1, 2

双电层结构 2  
    平行板电容器模型 2  
    分散双电层理论 3  
    内 Helmholtz 面(IHP) 11, 16  
    外 Helmholtz 面(OHP) 11, 16  
双电层电容 3  
    微分电容 7  
    分散层电容 8  
    紧密层电容 8  
双电位阶跃 104  
反应速率常数 32  
反应电子数 140  
不可逆电极反应 140  
计时电位法 133  
计时安培法 89  
少数载流子的扩散长度 185

### 五划

四分之一波电位 139  
电化学嵌入反应 195  
电化学嵌入反应动力学 202  
电毛细曲线 19  
电子传递系数 35  
电迁移 46  
电位阶跃 133  
电位扫描伏安法 113  
电极电位 30

电极交流阻抗(复阻抗) 145

电荷传递电阻 41

电解池 1

电解液电阻 148

对流 46

可逆电极反应 44

平带电位 181

本征半导体 174

半导体光电化学 174

半导体的电子能级 174

半导体中电子浓度 179

半导体的能带弯曲 182

半导体的能级图 177

半导体的耗尽层(空间电荷层) 179

半导体电极的光效应 184

半波电位 94

半峰电位 120

功函数 178

过渡时间 134

## 六划

再生光电化学电池 185

光电化学电池 185

光电压 184

光电流 185

光电解池 185, 189

光电转换效率 187

有效态密度 175

交流阻抗的复平面图 163, 165, 166

交换电流 35

交换电流密度 39

阳极反应 32

阴极反应 32

扩散 46

扩散电位 60

扩散系数 68

扩散层厚度 47

扩散控制电流 89

(扩散)极限电流 39

吸附等温线 27

吸附界面浓度 27

(吸附)覆盖度 27

## 七划

阻抗图 167

阻抗图的半圆旋转现象 167

## 八划

空穴浓度 175

态密度 175

法拉第(Faraday)阻抗 156

线性扫描伏安法 113

取样电流伏安法 92

非稳态扩散(暂态扩散) 71

拉普拉斯(Laplace)变换 51

## 九划

复平面图形分析 160

误差函数 56

恒电流法 133

标准速率常数 34

费米(Fermi)能级 175, 178, 184

绝对电极电位 178

## 十划

圆柱形电极 76

特性吸附 11, 24

峰电位 119

峰电流 119

准可逆电化学反应 95

## 十一划

离子在电极内的扩散 205

掺杂半导体 176

$n$  型半导体 176

$p$  型半导体 176

理想极化电极 1

球形电极 76

旋转圆盘电极 81

## 十二划

液接界电位 60

循环伏安法 113

嵌入反应 195

热力学 196

动力学 196

嵌入反应电极过程动力学 206

嵌入电极反应交流阻抗 217

嵌入自由能 197

嵌入焓 197

嵌入熵 197

嵌质离子浓度 206

嵌质 195

嵌基 195

嵌合物 195

等效电路 148

## 十三划以上

零电荷电位 21

稳态扩散 71