



$$A \rightarrow B_{\text{ads}} \text{ 的净速率是 } v_1 = k_1(1-\theta)\Gamma_0 - k_{-1}\theta\Gamma_0 \quad (2)$$

$$B_{\text{ads}} \rightarrow C \text{ 的净速率是 } v_2 = k_2\theta\Gamma_0 - k_{-2}(1-\theta)\Gamma_0 \quad (3)$$

按照 Armstrong 的阻抗理论<sup>[4]</sup>, 电极反应 [I] 的 Faraday 导纳方程为:

$$Y_F = F \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_\theta + \left( \frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_\theta \right] + \frac{F/\Gamma_0}{j\omega + 1/\tau} \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial \theta} \right)_E + \left( \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right)_E \right] \left[ \left( \frac{\partial v_1}{\partial E} \right)_\theta - \left( \frac{\partial v_2}{\partial E} \right)_\theta \right] \quad (4)$$

其中  $\tau$  为  $B_{\text{ads}}$  的弛豫时间常数,

$$1/\tau = \frac{1}{\Gamma_0} \left[ \left( \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right)_E - \left( \frac{\partial v_1}{\partial \theta} \right)_E \right] \quad (5)$$

将 (2)、(3) 两式代入 (4) 式后, 再与 (1) 式比较得到  $B$  值:

$$B = F[k_1b_1(1-\theta) - k_{-1}b_{-1}\theta - k_2b_2\theta + k_{-2}b_{-2}(1-\theta)][(k_2 + k_{-2}) - (k_1 + k_{-1})] \quad (6)$$

$E$  升高时,  $k_1$ 、 $k_2$  增大, 而  $k_{-1}$ 、 $k_{-2}$  减小, 另外  $\theta$  也要发生变化, 因此很难直接从 (6) 式判断出  $B$  的正负. 为了解决这个问题, Bai 和 Conway<sup>[5]</sup> 提出了由  $d\theta_{\text{ss}}/dE$  ( $\theta_{\text{ss}}$  是  $B_{\text{ads}}$  的稳态覆盖度) 的正负来判断 [I] 中  $B_{\text{ads}}$  弛豫行为的方法. 应该指出的是当反应 [I] 的某一步骤变为不可逆时, 应用这一理论难以解释电极过程的阻抗行为. 本文从电极过程动力学的角度出发, 较好地解决了这一问题, 并探讨了中间吸附物的表面弛豫与电极过程机制之间的关系.

## 理论处理

反应 [I] 中通常总有一个反应步骤是慢步骤. 本文将分别讨论两个步骤均不可逆 (参见反应 [II])



及其中一个步骤可逆 (参见反应 [III])



两种情况下的 Faraday 阻抗行为.

### 两个反应步骤均不可逆

对于 [II], 假设  $B_{\text{ads}}$  服从 Langmuir 吸附等温线, 借鉴 Epelboin<sup>[6]</sup> 等的处理方法,  $\theta$  及  $I_F$  的变化遵循如下两个方程

$$d\theta/dt = k_1(1-\theta) - k_2\theta \quad (7)$$

$$I_F = F\Gamma_0[k_1(1-\theta) + k_2\theta] \quad (8)$$

稳态 ( $d\theta/dt=0$ ) 时,

$$\theta_{\text{ss}} = k_1/(k_1 + k_2) \quad (9)$$

$$1/(I_F)_{\text{ss}} = \frac{1}{2F\Gamma_0} \left( \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) \quad (10)$$

二者均是电位的函数.

由 (9) 式,  $d\theta_{ss}/dE = k_1 k_2 (b_1 - b_2) / (k_1 + k_2)^2$ ,  $\theta_{ss}$  随  $E$  的变化与  $b_1$ 、 $b_2$  的大小密切相关, 如图 1 所示: (i)  $b_1 > b_2$  时,  $d\theta_{ss}/dE > 0$ ,  $\theta_{ss}$  单调地增加; (ii)  $b_1 < b_2$  时,  $d\theta_{ss}/dE < 0$ ,  $\theta_{ss}$  单调地减小; (iii)  $b_1 = b_2$  时,  $d\theta_{ss}/dE = 0$ ,  $\theta_{ss}$  与电位的变化无关。

速率常数  $k_i$  由  $k_{0i}$  和  $b_i$  的大小来决定, 在较低 (或较高) 的阳极电位,  $k_{0i}$  (或  $b_i$ ) 的大小分别起着决定作用。以下分几种情况进行讨论:

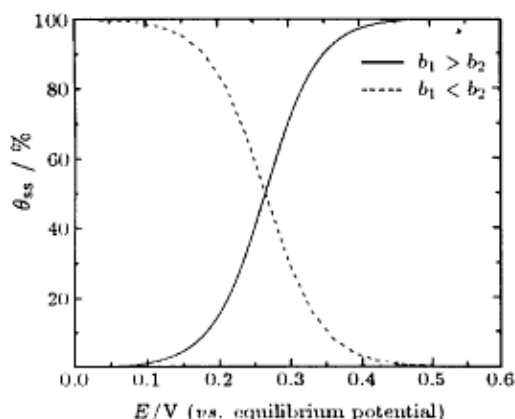


图 1 电极反应 [II] 中  $\theta_{ss}$  对  $E$  的曲线图

Fig.1 Plots of  $\theta_{ss}$  vs.  $E$  for the electrode reaction [II] with the kinetic constants taken as:

- (—)  $k_{01} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{02} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  
 $b_1 = 36 \text{ V}^{-1}$  and  $b_2 = 10 \text{ V}^{-1}$ ,  
 (·····)  $k_{01} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{02} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  
 $b_1 = 10 \text{ V}^{-1}$  and  $b_2 = 36 \text{ V}^{-1}$ .

### 1.1.1 $b_1 > b_2$ , $k_{01} < k_{02}$

在较低的阳极电位, Faraday 吸附步骤是 [II] 的控制步骤, 由 (10) 式,  $I_F \approx I_1 = 2F\Gamma_0 k_1$ . 若  $k_{01}$  与  $k_{02}$  相差不是太大, 在较高的电位下 Faraday 脱附将变成该反应的速控步骤, 此时  $I_F \approx I_2 = 2F\Gamma_0 k_2$ . 这意味着在不同的电位下, 反应速率由不同的步骤来控制, 其特征是在稳态极化曲线的低电流密度区和高电流密度区分别有一条电流密度渐近线 [见 Fig.2(a)].

将 (7)、(8) 两式与 (1) 式联立后得到以下关系式

$$(\partial I_F / \partial E)_{ss} = 1/R_t = (I_F)_{ss} (b_1 + b_2) / 2.$$

$$(\partial I_F / \partial X)_{ss} = F\Gamma_0 (k_2 - k_1) = (I_2 - I_1) / 2.$$

$(\partial X / \partial E)_{ss} = \Gamma_0 k_1 k_2 (b_1 - b_2) / (k_1 + k_2) = (I_F)_{ss} (b_1 - b_2) / 2F$ ,  $-(\partial X / \partial X)_{ss} = \Gamma_0 (k_1 + k_2)$ . 这样 (1) 式变为:

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{A_1}{1 + j\omega\tau} \quad (11)$$

式中,  $A_1 = (I_F)_{ss} (I_2 - I_1) (b_1 - b_2) / 2(I_1 + I_2)$ ,  $\tau = 1 / \Gamma_0 (k_1 + k_2) = 2F / (I_1 + I_2)$ .

显然, 在低电流密度区 (M 点),  $I_2 > I_1$ ,  $A_1 > 0$ , Faraday 阻抗在复平面上显示出一个低频感抗弧 [见图 2(b)]; 在高电流密度区 (N 点),  $I_2 < I_1$ ,  $A_1 < 0$ , Faraday 阻抗显示一个低频容抗弧 [见图 2(c)]; 而在  $I_1 = I_2$  的电位附近 (O 点),  $\theta_{ss} \approx 0.5$ , Faraday 阻抗表现出一个纯电阻的特性 [见图 2(d)].

### 1.1.2 $b_1 < b_2$ , $k_{01} > k_{02}$

在较低的阳极电位, Faraday 脱附是速控步骤,  $I_F \approx I_1 = 2F\Gamma_0 k_2$ ; 而在较高的阳极电位, Faraday 吸附是速控步骤,  $I_F \approx I_2 = 2F\Gamma_0 k_1$  [见图 2(a)]. 电流密度和过电位的关系与上一种情况类似. Faraday 导纳方程也与 (11) 式相似:

$$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{A_2}{1 + j\omega\tau} \quad (12)$$

除  $A_2 = (I_F)_{ss} (I_1 - I_2) (b_1 - b_2) / 2(I_1 + I_2)$  外, 其它参数与方程 (11) 中的完全相同. Faraday 阻抗在复平面图的表现形式也与上一种情况完全一致.

### 1.1.3 $b_1 > b_2$ , $k_{01} > k_{02}$

不论电位如何变化,  $k_1$  总是大于  $k_2$ , 反应 [II] 中 Faraday 脱附始终是速控步骤. 由于  $d\theta_{ss}/dE > 0$ ,  $\theta_{ss}$  随  $E$  的升高逐渐增大直至趋近于 1.  $I_F$  也按指数增加,  $\lg I_F - E$  表现出很好的直线关系.

这种条件下, (1) 式中的  $(\partial I_F / \partial X)_{ss} = F\Gamma_0(k_2 - k_1) < 0$ ,  $(\partial \dot{X} / \partial E)_{ss} = (I_F)_{ss}(b_1 - b_2) / 2F\Gamma_0 F > 0$ , 这样  $B = (\partial I_F / \partial X)_{ss}(\partial \dot{X} / \partial E)_{ss} < 0$ , Faraday 阻抗在复平面图总显示一个容抗弧.

1.1.4  $b_1 < b_2, k_{01} < k_{02}$

$\lg I_F - E$  关系曲线及电极阻抗与 1.1.3 中情况完全相同, 所不同的是在整个电位范围内 Faraday 吸附始终是速控步骤,  $\theta_{ss}$  随  $E$  的升高逐渐减小直至接近于 0.

1.1.5  $b_1 = b_2$

由 (9)、(10) 两式可知: 不论  $k_{01}$  与  $k_{02}$  大小如何,  $\theta_{ss}$  与  $(I_F)_{ss}$  均与电位无关. Faraday 阻抗始终表现出纯电阻的行为.

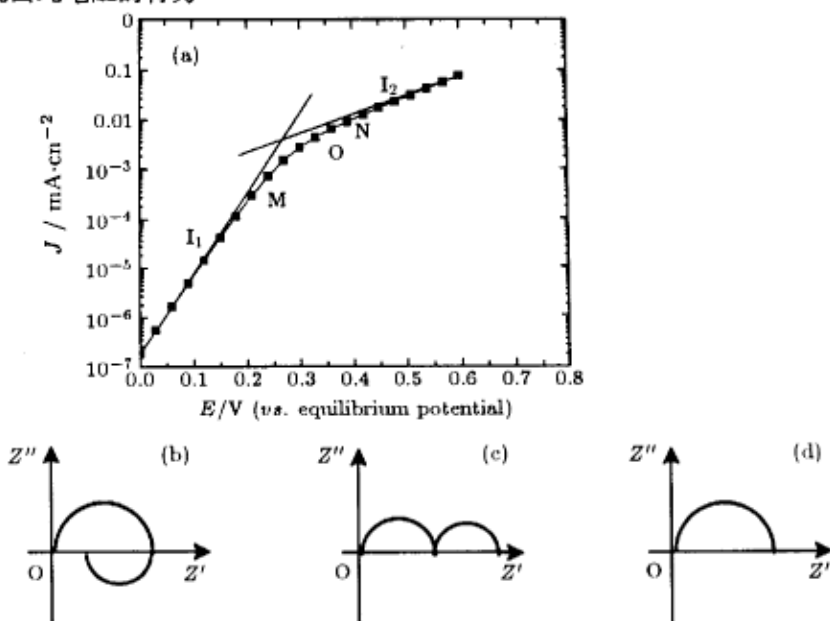


图 2 电极反应 [II] 的稳态电流密度对电位的曲线图及曲线上 M、N、O 点的 Nyquist 阻抗示意图

Fig.2 (a) The steady-state current density vs. potential curve for the electrode reaction [II] by using one set of kinetic constants shown in Fig.1; Nyquist impedance sketch maps: (b) at M point; (c) at N point; (d) at O point.

## 1.2 两个反应步骤之一不可逆

对于 [III], 稳态条件下的  $\theta$  及  $I_F$  分别为:

$$\theta_{ss} = k_1 / (k_1 + k_{-1} + k_2) \quad (13)$$

$$1 / (I_F)_{ss} = \frac{1}{2F\Gamma_0} \left( \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \right) \quad (14)$$

与 [II] 相比,  $\theta_{ss}$  的分母中多了一项  $k_{-1}$ ,  $1 / (I_F)_{ss}$  表达式中多了一项  $k_{-1} / k_1 k_2$ .

$$\text{由 (13) 式可得: } d\theta_{ss}/dE = [k_1 k_2 (b_1 - b_2) + k_1 k_{-1} (b_1 - b_{-1})] / (k_1 + k_{-1} + k_2)^2 \quad (15)$$

由于(15)式中  $b_{-1} < 0$ , 当  $b_1 \geq b_2$  时,  $d\theta_{ss}/dE > 0$ ,  $\theta_{ss}$  随  $E$  的增加而增大; 而当  $b_1 < b_2$  时, 在某一电位下,  $d\theta_{ss}/dE$  有可能小于 0, 在更高的电位  $\theta_{ss}$  随  $E$  的增加而减小。

将  $\theta_{ss}$  表达式 (13) 代人 (6) 式后得到:

$$B = F[k_1 k_2 (b_1 - b_2) + k_1 k_{-1} (b_1 - b_{-1})] (k_2 - k_1 - k_{-1}) / (k_1 + k_{-1} + k_2) \quad (16)$$

式中  $b_{-1}$  小于 0,  $B$  的正负主要由  $b_1$ 、 $b_2$ 、 $k_{01}$ 、 $k_{-01}$  及  $k_{02}$  的大小来确定。以下分三种情况讨论。

### 1.2.1 Faraday 脱附是速控步骤

Faraday 脱附在整个电位范围内是速控步骤意味着  $k_2 < k_1$ 。容易得出  $k_2$  恒小于  $k_1$  的条件是  $k_{01} > k_{02}$ 、 $b_1 > b_2$ 。此时如图 3 所示, 不论  $k_{-01}$  大小如何,  $\theta_{ss}$  总是随  $E$  的升高而增大。根据 (16) 式, 在任何电位下  $B < 0$ , Faraday 弛豫总是显示容抗行为。这一阻抗行为与 Bai 等<sup>[5]</sup>  $k_1 + k_{-1} \gg k_2 + k_{-2}$  时的结果 (第 2899 页图 1) 相似。

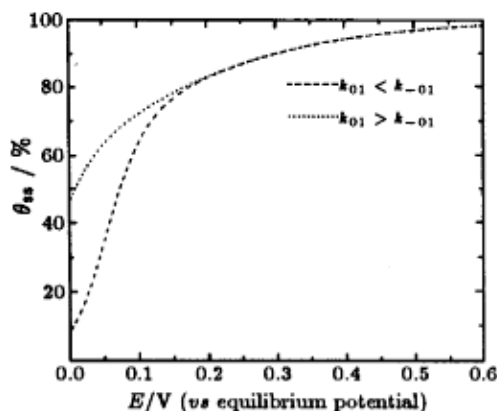


图 3 在  $k_{01} > k_{02}$ 、 $b_1 > b_2$  条件下, 电极反应 [III] 中  $\theta_{ss}$  对  $E$  图

Fig.3 Plots of  $\theta_{ss}$  vs  $E$  for the electrode reaction [III] with the kinetic constants taken as:

(---)  $k_{01} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-01} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  
 $k_{02} = 7.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $b_1 = 27.3 \text{ V}^{-1}$ ,  
 $b_1 = -11.7 \text{ V}^{-1}$  and  $b_2 = 21.2 \text{ V}^{-1}$   
 (···)  $k_{01} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-01} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  
 $k_{02} = 7.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $b_1 = 27.3 \text{ V}^{-1}$ ,  
 $b_1 = 11.7 \text{ V}^{-1}$  and  $b_2 = 21.2 \text{ V}^{-1}$

### 1.2.2 $b_1 \geq b_2$ , $k_{02} > k_{01} + k_{-01}$

由 (15) 式可知:  $b_1 \geq b_2$  时,  $d\theta_{ss}/dE > 0$ ,  $\theta_{ss}$  随  $E$  的升高逐渐增加直至趋近于 1 (见图 4)。但由于  $k_{02} > k_{01} + k_{-01}$ , 如图 4 所示, 在较低阳极电位,  $B > 0$ ,  $B_{ads}$  的弛豫呈感抗行为。随着电位的增加,  $B$  的数值由正变负, Faraday 弛豫由感抗行为变为容抗行为。这说明该条件下感抗弧的出现与  $d\theta_{ss}/dE < 0$  并没有必然的联系。使用 Bai 和 Conway<sup>[5]</sup> 的理论难以解释这一阻抗

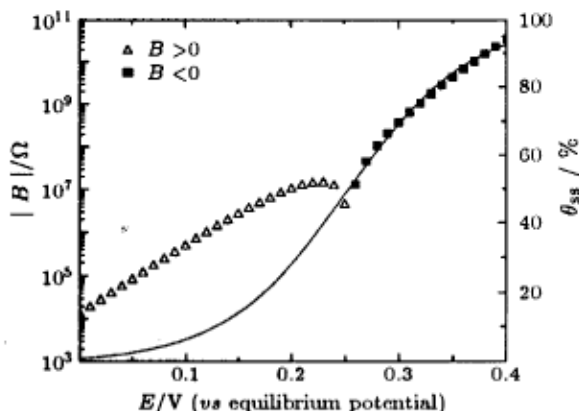


图 4 在  $b_1 \geq b_2$ 、 $k_{02} > k_{01}$  条件下, 电极反应 [III] 中  $\theta_{ss}$  对  $E$  图及  $|B|$  随电极电位  $E$  的变化

Fig.4 (—) Plots of  $\theta_{ss}$  vs  $E$  for the electrode reaction [III] with the kinetic constants taken as:

$k_{01} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-01} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{02} = 0.8 \text{ s}^{-1}$ ,  
 $b_1 = 27.3 \text{ V}^{-1}$ ,  $b_1 = -11.7 \text{ V}^{-1}$  and  $b_2 = 10 \text{ V}^{-1}$   
 ( $\Delta$ ,  $\blacksquare$ ) Variation of  $|B|$  as a function of the electrode potential ( $E$ ) when using the above kinetic constants

行为.

1.2.3  $b_1 < b_2, k_{02} < k_{01} + k_{-01}$

如图 5 中实线所示,  $\theta_{ss}$  先是随  $E$  的升高而增加, 到达极大值后反而随  $E$  的增加逐渐降低.  $B$  值与  $E$  的关系已在图 5 标明, 在大多数电位下  $B < 0$ , 只有在对应于  $\theta_{ss}$  极值附近的电位下  $B$  值才大于 0. 这就是说只有在  $\theta_{ss}$  极值附近才能观察到感抗弧. 这种情况下 Faraday 阻抗的变化特征与 Bai 等人<sup>[5]</sup>  $k_1 + k_{-1} \gg k_2 + k_{-2}$  变为  $k_1 + k_{-1} \ll k_2 + k_{-2}$  (第 2901 页图 3) 的结果相类似, 随  $E$  的升高, 出现容抗弧  $\rightarrow$  感抗弧  $\rightarrow$  容抗弧的现象.

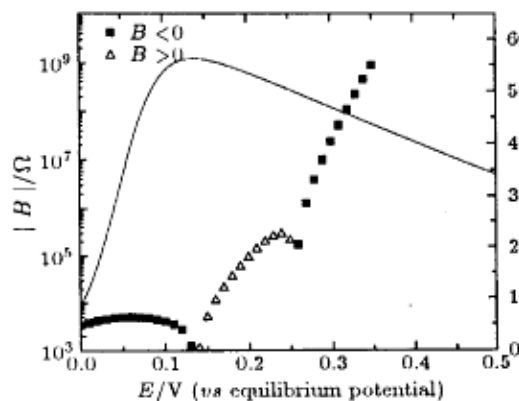


图 5 在  $b_1 < b_2, k_{02} < k_{01} + k_{-01}$  时, 电极反应 [III] 中  $\theta_{ss}$  对  $E$  图及  $|B|$  随电极电位  $E$  的变化

Fig.5 (—) Plots of  $\theta_{ss}$  vs  $E$  for the electrode reaction [III] with the kinetic constants taken as:

$$k_{01} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}, k_{-01} = 0.1 \text{ s}^{-1},$$

$$k_{02} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}, b_1 = 27.3 \text{ V}^{-1},$$

$$b_1 = -11.7 \text{ V}^{-1} \text{ and } b_2 = 30 \text{ V}^{-1}$$

( $\Delta$ ,  $\blacksquare$ ) Variation of  $|B|$  as a function of the electrode potential ( $E$ ) when using the above kinetic constants

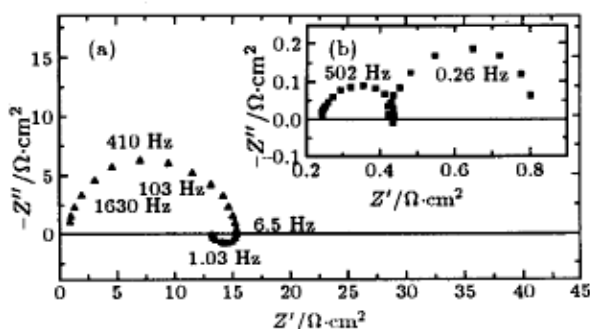


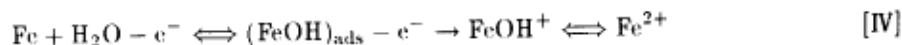
图 6 铁、镍在含有  $\text{H}_2\text{S}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的 Nyquist 交流阻抗谱

Fig.6 (a) Nyquist impedance diagram of iron electrode in  $0.2 \text{ mol-dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ mmol-dm}^{-3} \text{ H}_2\text{S}$  solution at  $-560 \text{ mV (vs SCE)}$   
(b) Nyquist impedance diagram of nickel electrode in  $0.5 \text{ mol-dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mmol-dm}^{-3} \text{ H}_2\text{S}$  solution at  $-250 \text{ mV (vs SCE)}$

## 2 讨论

Bai 和 Conway<sup>[5]</sup> 关于一个电化学吸附中间物的阻抗理论具有一定的局限性: (i) 连续电荷传递反应通常总有一个反应步骤是慢步骤, [II] 与 [III] 是这类反应最常见的情况, 而象反应 [I] 这样两个步骤均可逆的情形只能出现在反应呈近似平衡的状态; (ii) 电极反应 [I] 的 Faraday 阻抗行为与速率常数  $k_i, k_{-i} (i=1, 2)$  中的  $b_i, b_{-i}$  及指前因子  $k_{0i}, k_{-0i}$  密切相关, 但作者没有系统讨论这些参数对 Faraday 阻抗行为的影响; (iii) 当 [I] 中的反应步骤之一变为不可逆时,  $d\theta_{ss}/dE$  的正负与是否出现感抗弧没有必然的联系. 此时, Bai 和 Conway 的理论不再适用.

金属的阳极溶解经常涉及到电化学吸附中间物的生成, 例如 Bockris 等<sup>[7]</sup> 认为铁在酸性溶液中的阳极溶解是按如下的机理 (简称 BDD 机理) 进行的:

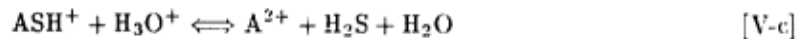
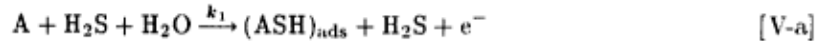


其中  $\text{Fe} \rightarrow (\text{FeOH})_{\text{ads}}$  近似为平衡步骤,  $(\text{FeOH})_{\text{ads}} \rightarrow \text{FeOH}^+$  为速控步骤. 按照 BDD 机理,  $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$  的弛豫在整个电位范围内应该始终表现出容抗行为, 然而这对 Epelboin 等<sup>[6]</sup>测定的铁在酸性溶液中阳极溶解时的阻抗结果(即较低的阳极电位下, 铁的阳极溶解表现为感抗行为, 而在较高的阳极电位则表现出容抗行为)无法解释. 为此 Epelboin<sup>[6]</sup>及 Keddam 等<sup>[8]</sup>对 BDD 机理进行了改进, 改进后的 BDD 机理中 Faraday 吸附和脱附步骤均为不可逆, 从而较好地解释了铁的阻抗行为. 按 Ahlberg<sup>[9]</sup>的观点, 铁溶解过程中感抗弧的出现与速控步骤的改变有关. 这些作者的观点与我们 1.1.1 及 1.1.2 部分的理论分析是一致的.

综上所述, 对于含有一个吸附中间物的不可逆电极反应 [II], 它的 Faraday 阻抗通常在较低的阳极电位区显示感抗弧. 感抗行为的出现表明  $B_{\text{ads}}$  的覆盖度 ( $\theta$ ) 增大时,  $v_2$  随之增大的幅度比  $v_1$  随之降低的幅度大. 在高电位区域, 感抗弧向容抗弧的转变并不表示反应机制的变化, 而是表明  $\theta$  的变化对  $v_1$  的影响超过对  $v_2$  的影响, 从而导致了速控步骤的变化. 当电极反应的 Faraday 阻抗在所有的电位下一直表现为容抗行为时, 反应的速控步骤始终由方程 [II] 中的一个步骤所决定. 对于反应 [III], 当它的一个步骤近似平衡, 另一步骤为速控步骤时, 只能观察到吸附中间物的容抗弛豫过程. 感抗弧的出现也与速控步骤的变化有关.

### 3 实例

近来我们在研究金属铁在含有  $\text{H}_2\text{S}$  的硫酸溶液中的阻抗行为时发现<sup>[10,11]</sup>: 在较高的阳极电位,  $\text{H}_2\text{S}$  对铁溶解的加速机制类似于铁在酸性溶液中溶解的 BDD 机理. 铁在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.4 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{S}$  溶液  $-560 \text{ mV}$  电位下 ( $E_{\text{corr}} = -620 \text{ mV vs SCE}$ ) 的阻抗谱由一个低频感抗弧和一个高频容抗弧组成(见图 6(a)). 而镍则不然, 参见图 6(b), 它在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{S}$  溶液中  $-250 \text{ mV}$  电位下 ( $E_{\text{corr}} = -344 \text{ mV vs SCE}$ ) 的阻抗谱由两个容抗弧组成<sup>[12]</sup>. 尽管二者阻抗谱的形状不相同, 但我们认为它们的溶解都遵从如下的反应机制 (A 代表金属)



所不同的是: 对于铁, [V-a]、[V-b] 两个步骤的反应速率常数  $k_1$ 、 $k_2$  之间的关系为  $b_1 > b_2$ ,  $k_{01} < k_{02}$  或者  $b_1 < b_2$ ,  $k_{01} > k_{02}$ ; 而对于镍,  $k_1$ 、 $k_2$  之间的关系则是  $b_1 > b_2$ ,  $k_{01} > k_{02}$  或者  $b_1 < b_2$ ,  $k_{01} < k_{02}$ . 这种差别表现为: 在铁的溶解过程中, 速控步骤随电位的增加而改变; 而在镍的溶解过程中, 速控步骤不随电位升高而改变.

### 参 考 文 献

- 1 Cao Chunan(曹楚南). *Zhongguo Fushi Yu Fanghu Xuebao* (中国腐蚀与防护学报), 1990, 10: 159
- 2 Zheng Junli(郑君里), Yang Weili(杨为理), Ying Qiheng(应启珩). *Signal and System* (信号与系统). Beijing: Higher Education Publishing House (北京: 高等教育出版社), 1981, p. 445

- 3 Wu Xiaojuan(吴晓娟), Ma Houyi(马厚义), Chen Shenhao(陈慎豪). *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 517
- 4 Armstrong R D, Henderson M. *J. Electroanal. Chem.*, 1972, 39: 81
- 5 Bai L, Conway B E. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 138: 2897
- 6 Epelboin I, Keddam M. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117: 1052
- 7 Bockris J O'M, Drazic D, Despic A R. *Electrochim. Acta*, 1961, 4: 326
- 8 Keddam M, Mattos O R, Takennouti H. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128: 257
- 9 Ahlberg E, Friel M. *Electrochim. Acta*, 1989, 34: 1523
- 10 Ma Houyi(马厚义), Cheng Xiaoliang(程晓亮), Chen Shenhao(陈慎豪), et al. *J. Electroanal. Chem.*, (in press).
- 11 Cheng Xiaoliang(程晓亮), Ma Houyi(马厚义), Zhang Jiping(张吉平), et al. *Corrsion*, 1998, 54(2):
- 12 Cheng Xiaoliang(程晓亮), Ma Houyi(马厚义), Chen Shenhao(陈慎豪), et al. *Corrsion*, (submitted)

### Relations between the EIS and Mechanism for the Consecutive Charge-Transfer Reaction\*

Ma Houyi Li Guiqiu<sup>1</sup> Chen Shenhao

(Department of Chemistry, <sup>1</sup>Department of Photo-Electronic Information Engineering, Shandong University, Jinan, 250100)

**Abstract** For an irreversible consecutive charge-transfer reaction with an adsorbed intermediate species, its faradaic impedance usually displays a low frequency inductive arc in the complex plane at the lower overpotentials. Moreover, the inductive arc will transform into a capacitive one at the higher overpotentials, which implies a change of the rate-determining step for this reaction. On the contrary, the faradaic relaxation at low frequency shows the capacitive behavior provided the rate of reaction is controlled by one step all along the reaction.

**Keywords:** Adsorbed intermediate species, The faradaic relaxation, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).

---

Received 1997-11-24, revised 1998-04-23. Correspondent: Chen Shenhao. \* The Subject Supported by NSFC and the State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metal, Chinese Academy of Sciences