

第四章 电子转移反应动力学

4.1 导论

4.2 电化学反应的电流-电位方程

4.3 电位扫描下的电化学反应

4.4 电极的交流阻抗

4.1 导论

电的认识

早在十六世纪五十年代，**William Gilbert** 用17年时间从事电和磁的研究。首次澄清了磁和静电的概念。鉴于他研究磁的杰出贡献而被誉为“磁学之父”，他发现了多种产生和增强磁的方法，亦标志着人们认识电的开始。

1663，德国物理学家 **Otto von Guericke** 创建了第一台起电器（示意图）。



Otto von Guericke

Von Guericke 用他的起电器演示同种电荷相互排斥。

1709年 **Francis Hauksbee** 发现：放少量的汞在 Von Guericke 起电器的玻璃球中并抽空，一旦对该球充电并用手接触该球就会发光。Francis Hauksbee 首次发明了荧光灯。

1729-1736年 英国科学家 **Stephen Gray** 和 **Jean Desaguliers** 进行了一系列实验发现：带电玻璃管可通过金属丝或大麻线使软木塞类的物体带电。但象丝绸线类的材料则不能传导电荷。

十八世纪中期 法国化学学家 **Charles François de Cisternay Du Fay** 发现“同种电荷相斥、异种电荷相吸”。他宣称：电是由“正”（来自拉丁文“*vitreous*”）和“负”（来自拉丁文“*resinous*”）两种流体组成的。电的两流体理论与十八世纪后期 **Benjamin Franklin** 的单流体理论是相左的。

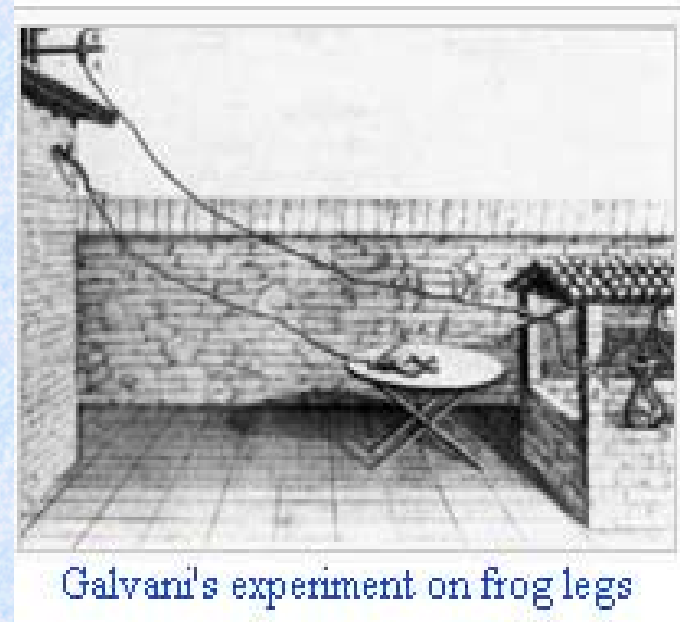
1745年**Jean-Antoine Nollet** 发展了电荷相斥和相吸的理论。他认为：带电体间存在电的连续流动。开始他的理论被广泛接受，但1752年随Franklin实验及其电的观察传到法国，**Nollet** 有关电的本性的理论受阻。最终Franklin有关电的本性的理论获胜。1748年**Jean-Antoine Nollet** 由于首先将“Leyden jar (莱茵瓶)”用于储电装置而闻名，1766年**Nollet** 的发明被 Horace-Bénédict de Saussure 发明的静电计所代替。

十八世纪40年代，**William Watson** 为测定电的速度进行了大量实验。那时普遍认为电比声速快，但从未精确测得电流的速度。尽管发现导线有电阻，但对其没有足够的认识。

1789，**Franz Aepinus** 研制出现在称为电容器的装置。该装置被做成极板间距离可调节，且分开两个极板的玻璃电介质能够被移去或用其它材料代替。

电化学的诞生及其发展

尽管人们已有了电性质的知识并建立了起电器，但直到十八世纪后期(1791)意大利内科医生兼解剖学家 **Luigi Galvani** 在肌肉收缩与电之间建立桥梁时才标志**电化学的诞生**。他在“电对肌肉运动的影响”(essay *De Viribus Electricitatis in Motu Musculari Commentarius*) 的论文中提出“神经-电物质”的思想。



Galvani 依据他的蛙腿实验得出“动物电”结论。他认为这是电的新形式，与由闪电或摩擦产生的“自然”电不同，大脑是“电流体”最重要的来源。

Galvani 理论被他的同事们普遍接受。然而，却受到他同乡 **Alessandro Volta** 的质疑。

Alessandro Volta 认为：**Galvani** 实验中的蛙腿只不过充当验电器，不同金属的接触才是“刺激”的真正来源。

Volta 经过 7 年含辛茹苦的钻研，他在“接触电”的研究上取得了重大的突破。他发现了一种金属序列：铝、锌、锡、镉、铅、锑、铋、汞、铁、铜、银、金、铂、钯等。只要把两种金属接触，序列中排在前的金属带正电，排在后的金属带负电。这个序列称为伏打序列。更有意思的是用一根导线把两片不同金属片联起来，再把两片金属片浸入到电解液里，线路里就会产生电流。**Volta** 将其称为“金属电”。



伏打在演示电堆实验(1801)

1800年英国化学家**William Nicholson** 和 **Johann Ritter**成功地用电解水的方法制得氢气和氧气。之后不久，他又找到了电镀的方法和电解过程中金属沉积的量和氧气产生的量的规律。

1802年 **William Cruickshank** 设计出首个能批量生产的 Volta 式的电池。从此，有关电池的研究一直是人们研究的热门领域。

1806年 **Sir Humphry Davy** 在“论电的化学机构”的演讲中解释了在简单电解池中电的产生来自电解质和金属间的反应，并发生在带相反电荷的物质间。由此直接导致1808年从其常见化合物中分离出钠、钾以及碱土金属。

1827年德国科学家 **Georg Ohm** 在“Galvanic电路的数学研究”一书中给出了著名的欧姆定律。

1829年 **Antoine-César Becquerel** 开发出“恒电流电池”，这是著名 Daniell 电池的前身。他证实了 Faraday 定律的有效性，并随着金属精加工和冶金学的应用，他广泛研究了金属的电沉积。早在1839年，**Becquerel** 就观察到阳光照射到浸在导电溶液中的电极上会产生电流(太阳能电池前驱)。

自1832年起，**Michael Faraday** 通过艰难的研究，证实了所有类型的电具有完全相同的性质。在此基础上于1833年提出了著名的 **Faraday** 定律。**Faraday** 定律的正确性是显而易见的，随着实验精确度的日益提高，其正确性越发得到证实。

1832年，法国仪器制造商 **Hippolyte Pixii** 制成了第一台发电机，后又利用整流器制成了直流发电机。

William Grove 根据他本人将电流通过水能使水分解成氢气和氧气的实验事实，利用其逆反应于1839年生产出第一台燃料电池。

Wilhelm Weber 在1846年开发出电功率计。Weber 还在 1852 年以欧姆的名字定义了电阻的绝对单位。

德国物理学家 **Johann Hittorf** 在1869年发表了离子迁移数的实验结果。

1884 年 **Svante August Arrhenius** 在“论电解质电流传导性研究”的论文中提出：电解质溶于水会离解成正离子和负离子，其离解度与物质的本性和浓度有关。

1886 年 **Paul Héroult** 和 **Charles M. Hall** 以熔融冰晶石(Na_3AlF_6)为溶剂获得电解铝的成功。

1888 年 **Hermann Nernst** 发展了 voltaic 电池的电动势理论，1889 年他将热力学原理应用于电池中的化学反应，给出了著名的 **Nernst** 方程。

1898 年 **Fritz Haber** 的“技术电化学理论基础”一书出版，同年他解释了硝基苯的还原并成为其它类似还原反应的模型。

1922 年通过捷克科学家 **Heyrovský** 的工作，记录电流-电压曲线的极谱技术问世，此后不久，日本的 **Masuzo Shikata** 组装成自动记录极谱曲线的仪器。



1923 年 **Johannes Nicolaus Brønsted** 和 **Thomas Martin Lowry** 发表了关于酸碱行为基本相同的理论。

1937 年 **Arne Tiselius** 开发出首台复杂的电泳仪。并在四十到五十年代间将其应用于从最大的蛋白质到氨基酸、甚至无机离子的分离。

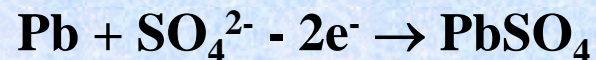
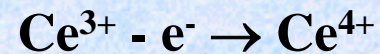
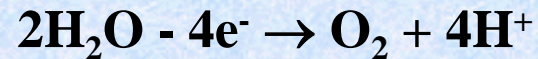
1949 年国际电化学学会(ISE)成立。

二十世纪 70 年代， **Revaz Dogonadze** 及其弟子们建立了量子电化学。

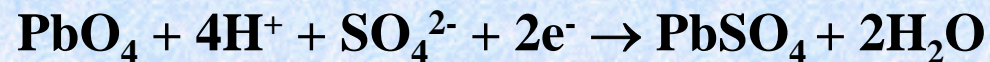
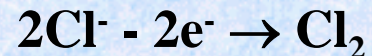
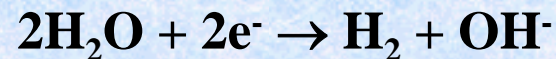
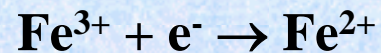
随着新材料和新的实验技术的不断涌现，半导体电化学和光电化学、波谱技术和高分辨率电镜技术在电化学中的应用等，促进了电化学不断向更深更广阔的领域快速发展。

电极反应

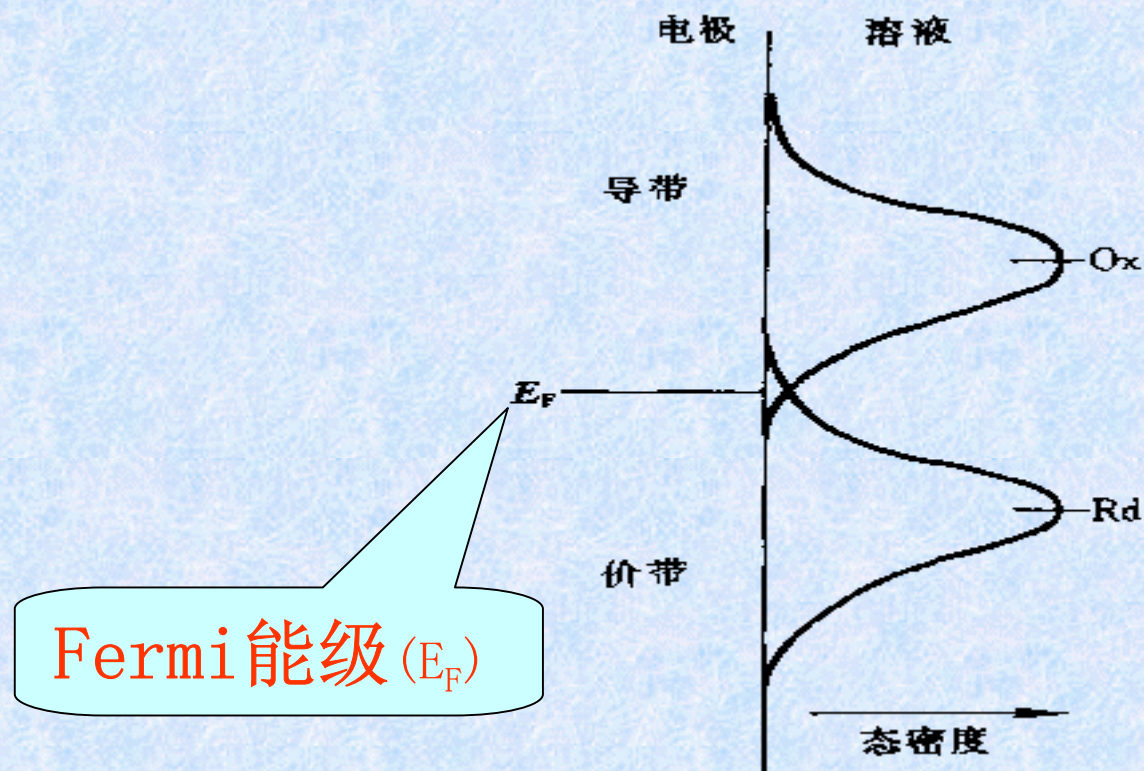
电极反应是一种包含电子向或自一种表面(一般为金属或半导体, 转移的复相化学过程。电极反应可能是一个阳极过程, 一个物种借此失去电子给电极而被氧化, 例如



反之, 电荷传递可能是一个阴极反应, 在其中, 一种物种从电以上得到电子而被还原, 例如

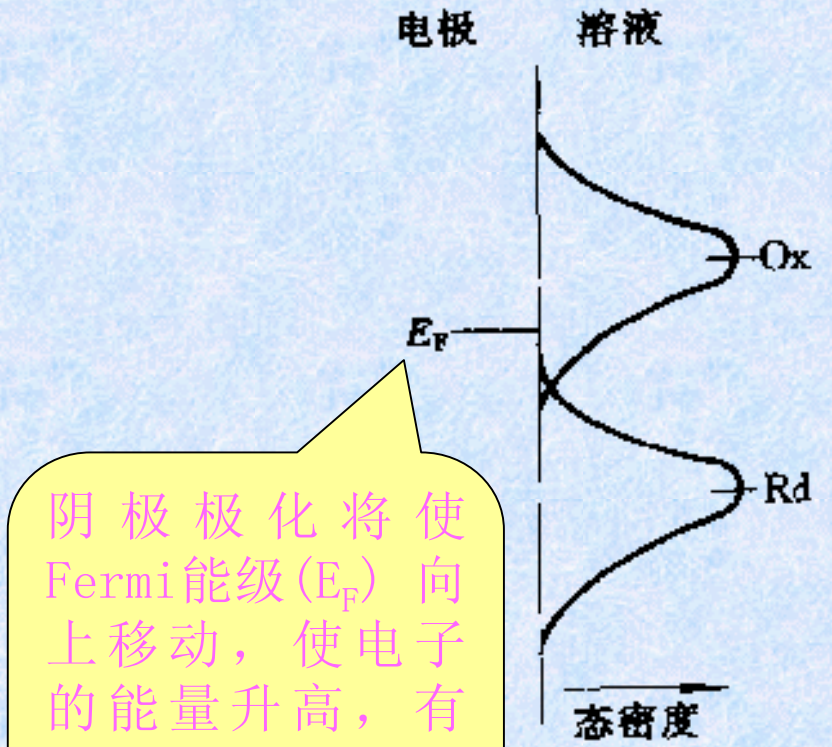


电极反应的能级的表示

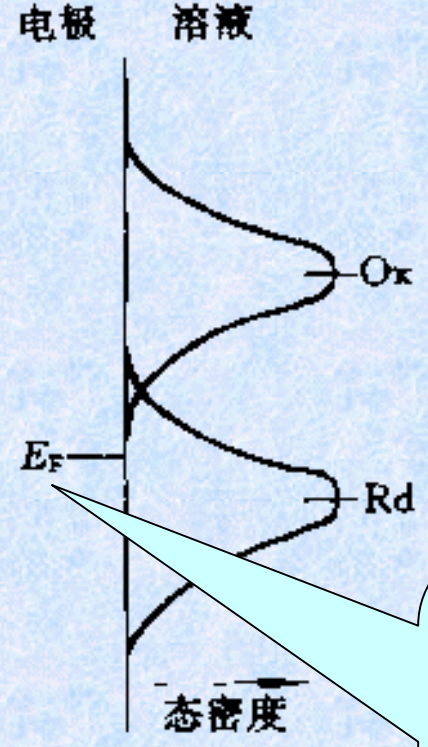


电极/电解液界面电子转移的能量示意图

说明：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,使电子的能量升高,有利于还原反应的发生。



阳极极化将使Fermi能级(E_F)向下移动,使电子的能量降低,有利于氧化反应的发生。

改变电极电位对电子转移能量的影响

电极动力学的传质过程

电极过程的传质有三种方式：即迁移、扩散和对流。

迁移指在电场作用下正、负离子向相反方向移动。通过在电解质溶液中加入大量的“无关电解质”，电活性物质的迁移可被抑制。

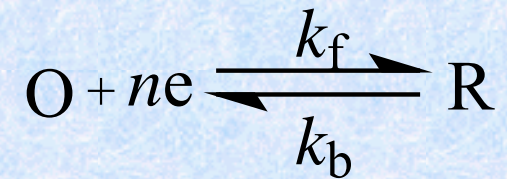
扩散指因浓差引起的物质传递，在电极过程中总是存在并在电极界面上形成扩散层。

对流指因力学原因引起液体流动，从而产生的物质传递，可在电极界面上形成边界层。搅拌和升温可以使扩散层和边界层的厚度减薄，促进电化学反应。

4.2 电化学反应的电流-电位方程

电子转移

电化学反应的一般地可以用下式来标示



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。

当反应处于平衡状态时，其电极电位与氧化剂和还原剂的浓度之间符合 Nernst 方程：

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad (4-1)$$

在非平衡状态时，其正、逆向反应的速率：

$$v_f = k_f C_O(0,t) = i_c / nFA \quad (4-2)$$

$$v_b = k_b C_R(0,t) = i_a / nFA \quad (4-3)$$

式中 i_c 和 i_b 分别是阴极和阳极电流； $C_O(0,t)$ 和 $C_R(0,t)$ 是反应 t 时 O 和 R 的浓度。

净反应速率:

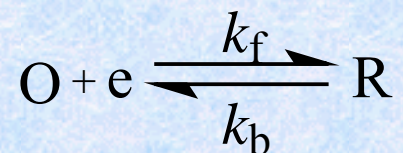
$$v_{\text{net}} = v_f - v_b = k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t) = i/nFA \quad (4-4)$$

总的电化学反应的电流:

$$i = i_f - i_b = nFA[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)] \quad (4-5)$$

注意各参数的单位

单电子一步反应的电流-电位方程



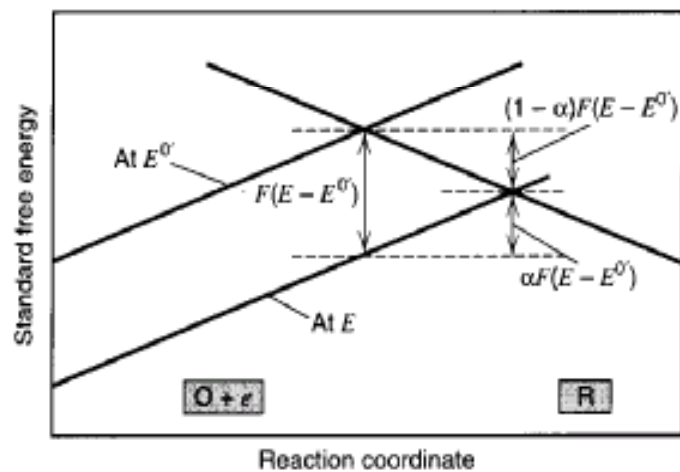
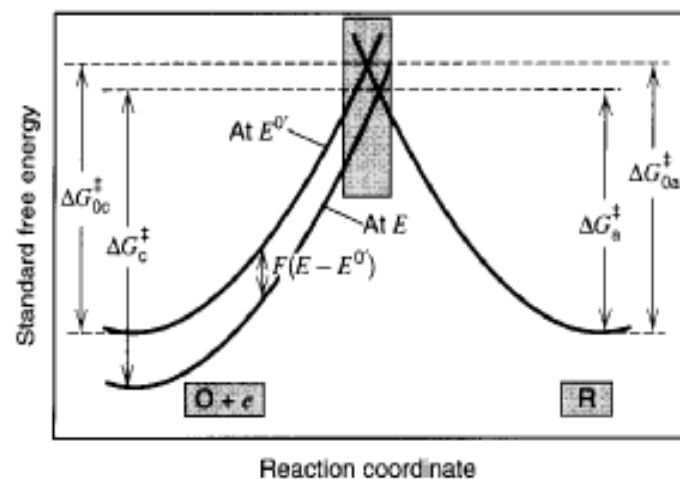
E^0 时阴、阳极过程的活化能分别为 ΔG_{0c}^\ddagger 和 ΔG_{0a}^\ddagger 。

在更正的电势时(以平衡电势为参照标准):

$E > E_{\text{eq}}$ (氧化态能量较低, 还原态能量较高)

在更负的电势时:

$E < E_{\text{eq}}$ (氧化态能量较高, 还原态能量较低)



E^0 和 E 时的能量图

设 R 的位置不变, 则 O 将下移 $F(E-E^{0'})$

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1-\alpha)F(E-E^{0'}) \quad (4-6)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_c^\ddagger &= \Delta G_{0c}^\ddagger + F(E-E^{0'}) - (1-\alpha)F(E-E^{0'}) \\ &= \Delta G_{0c}^\ddagger + \alpha F(E-E^{0'}) \end{aligned} \quad (4-7)$$

根据正、逆向反应的速率常数:

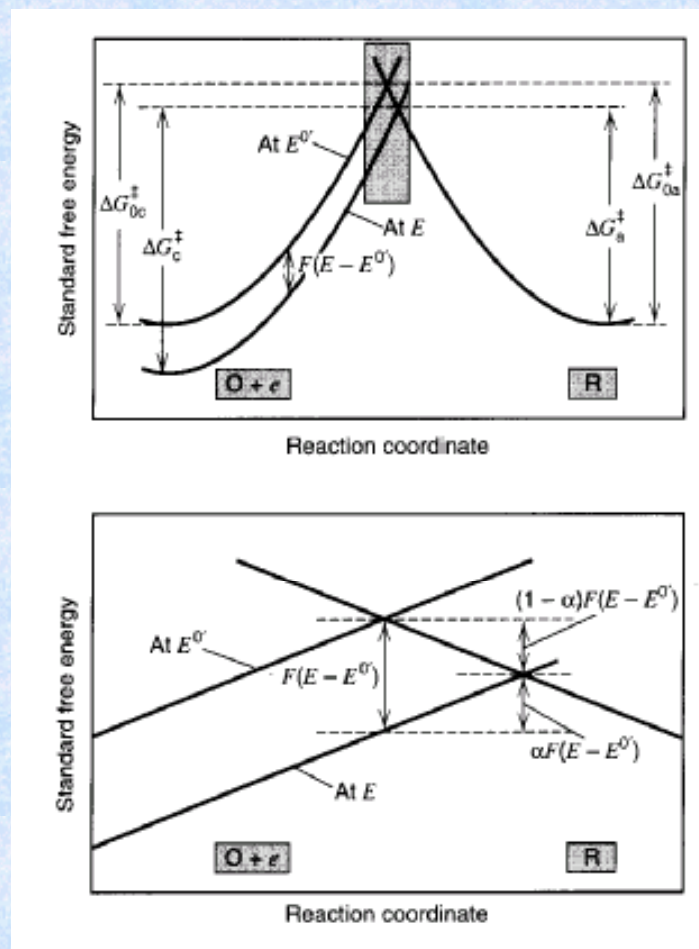
$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_c^\ddagger / RT) \quad (4-8)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_a^\ddagger / RT) \quad (4-9)$$

则

$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_{0c}^\ddagger / RT) \exp[-\alpha F(E-E^{0'})/RT] \quad (4-10)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_{0a}^\ddagger / RT) \exp[(1-\alpha)F(E-E^{0'})/RT] \quad (4-11)$$



将式 (4-10) 和 (4-11) 代入电流方程

$$i = i_f - i_b = nFA[k_f C_O(0,t) - k_b C_R(0,t)] \quad (4-5)$$

得

$$k_f^0 = A_f \exp(-\Delta G_{0c}^\ddagger / RT)$$

$$i_f = F A k_f C_O(0,t) = F A k_f^0 C_O(0,t) \exp[-\alpha F (E - E^{0'}) / RT]$$

$$k_b^0 = A_b \exp(-\Delta G_{0a}^\ddagger / RT) \quad (4-12)$$

$$i_b = F A k_b C_R(0,t) = F A k_b^0 C_R(0,t) \exp[(1 - \alpha) F (E - E^{0'}) / RT]$$

$$f = F/RT$$

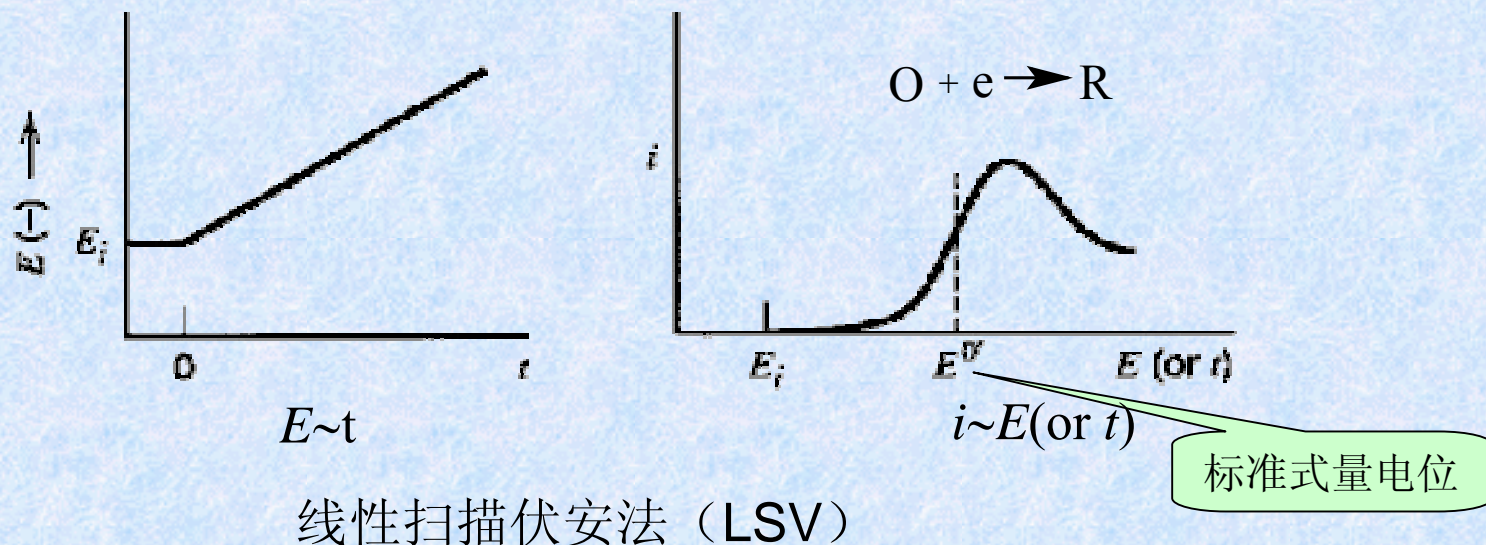
$$(4-13)$$

$$i = F A k^0 [C_O(0,t) e^{-\alpha f (E - E^{0'})} - C_R(0,t) e^{(1-\alpha) f (E - E^{0'})}]$$

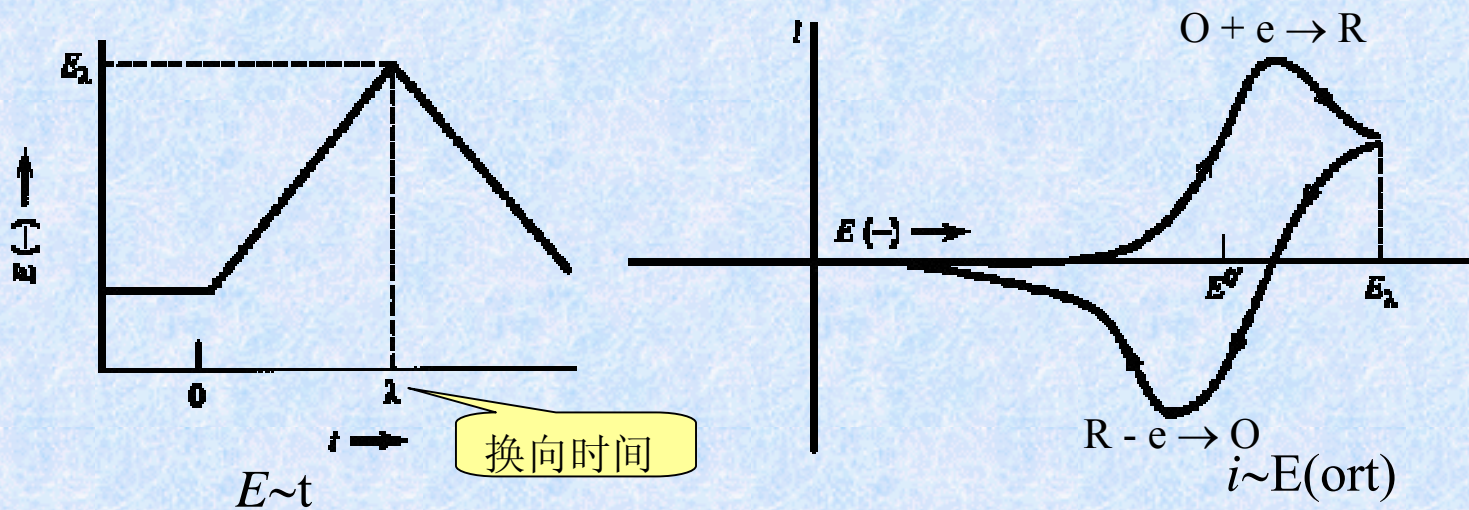
称为 **Butler-Volmer 电极动力学方程** (4-14)

4.3 电位扫描下的电化学反应

电位扫描研究包括：线性扫描伏安法（LSV）和循环伏安法（CV）



说明：随着电位的负移至 $E_i^{0'}$ 附近，还原电流逐渐出现并增大，电位移向比 $E_i^{0'}$ 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 $i-E$ 曲线上出现电流峰。

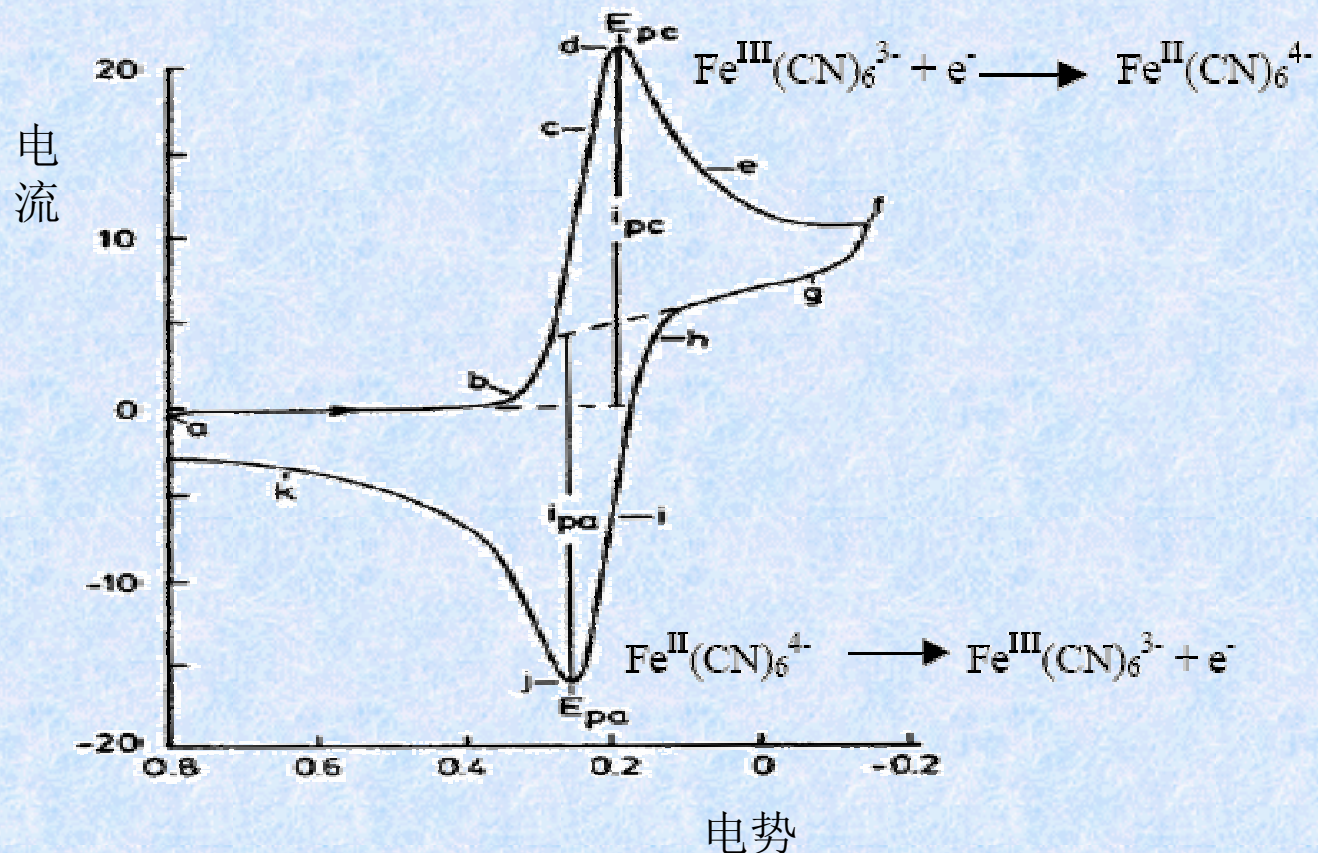


循环伏安法 (CV)

说明: t 从 $0 \rightarrow \lambda$ 的 $i \sim E(\text{or } t)$ 说明与线性扫描伏安法 相同。

t 从 $\lambda \rightarrow$ 的 $i \sim E(\text{or } t)$ ，即将扫描电位反向，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 $E_i^{0'}$ 稍正的电位形成氧化电流峰。

典型可逆反应的循环伏安法



$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 中的循环伏安图

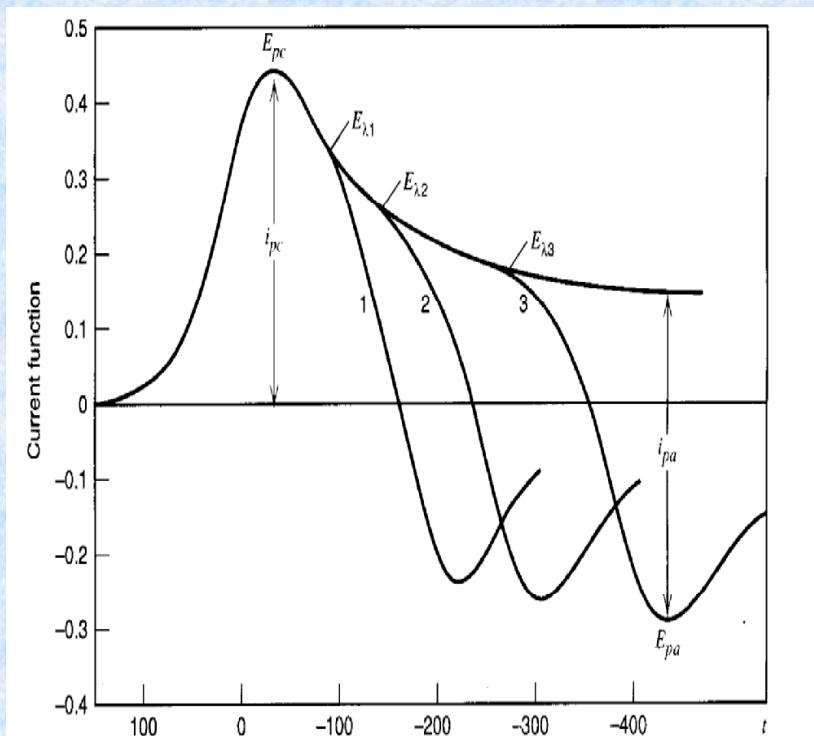
循环伏安测量中的重要参数: 峰电流、峰电位、阳极峰电流 (i_{pa}) 与阴极峰电流 (i_{pc}) 之比 (即 i_{pa}/i_{pc})、阳极峰电位 (E_{pa}) 与阴极峰电位 (E_{pc}) 之差 ΔE_p (即峰间距 $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$)。

$$E^{\circ'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

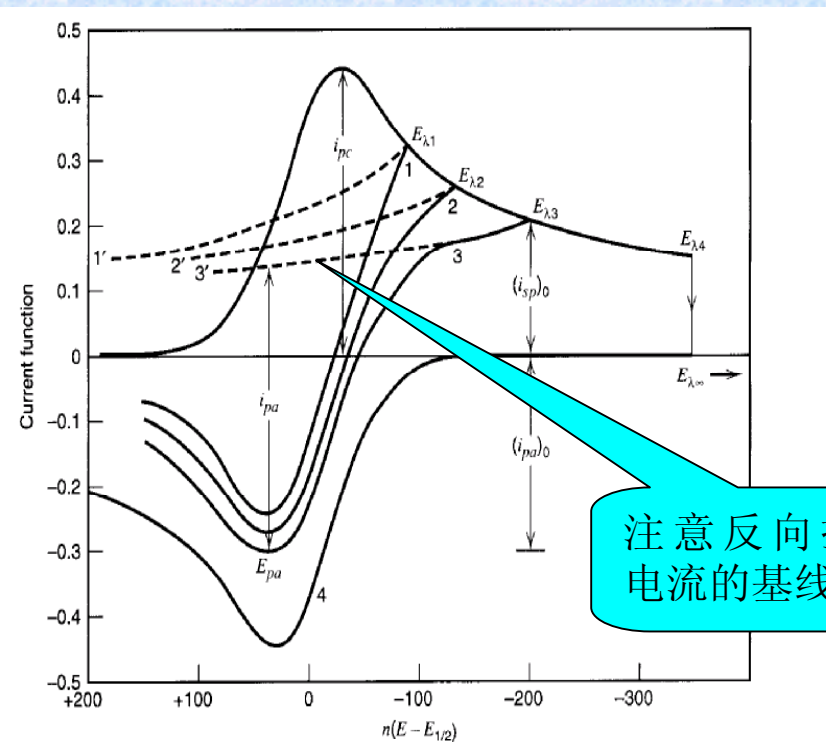
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0.059/n$$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

平板电极上的可逆反应



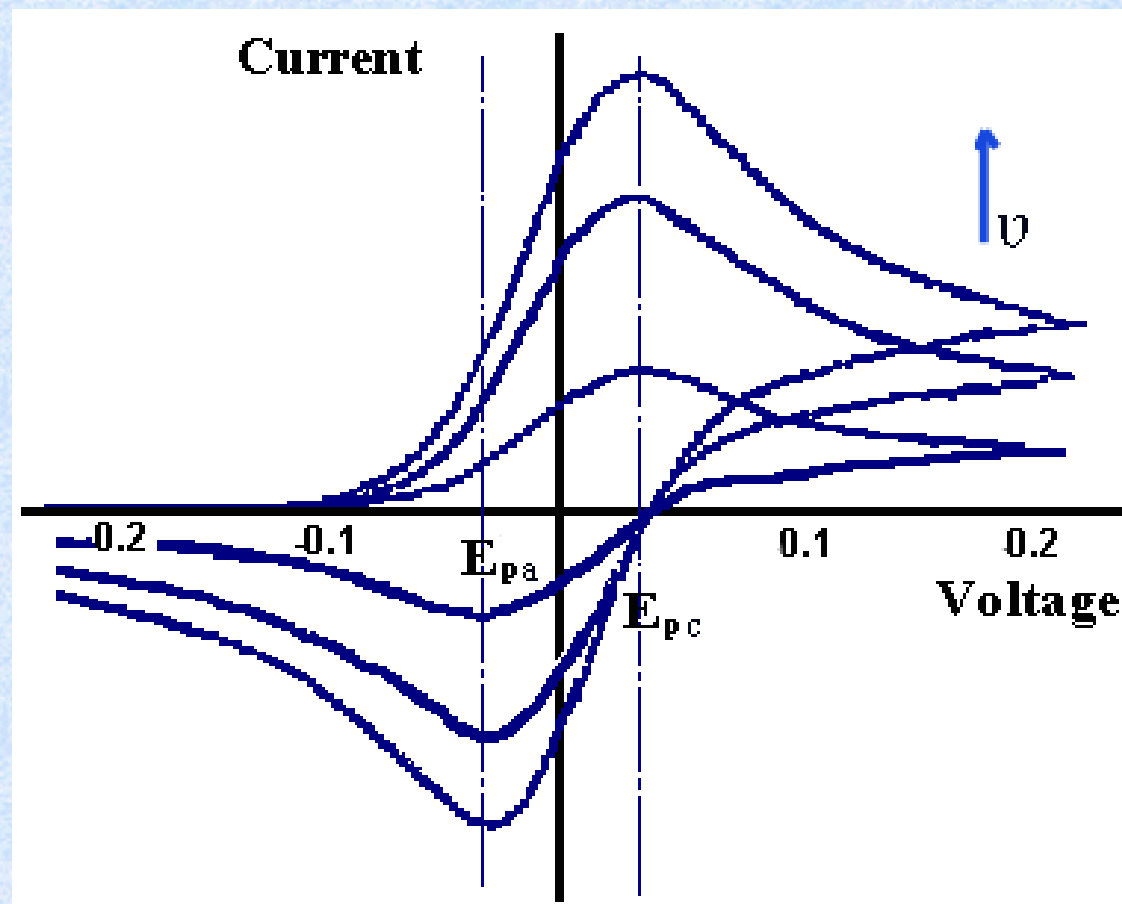
循环伏安扫描不同换向电位时的电流-时间曲线



循环伏安扫描不同换向电位时的电流-电位曲线

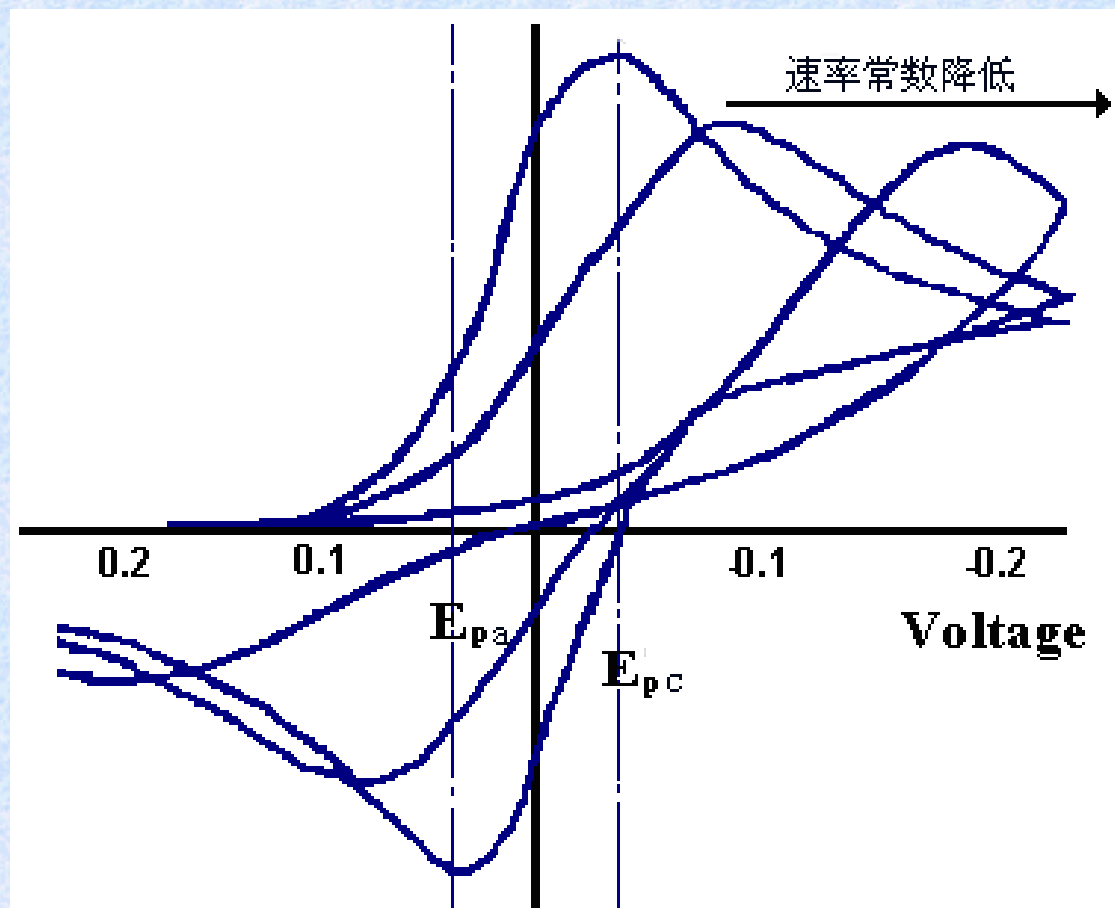
说明：对具有**稳定产物**的**可逆**反应， $E_{pa}/E_{pc}=1$ （与扫描速率和扩散系数无关）， $\Delta E_p/mV=59/n$ (25°C)

可逆电子转移反应中电压扫描速度对电流的影响



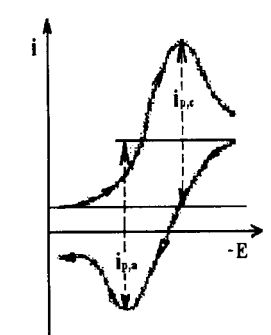
阳极峰电流 (i_{pa}) 和阴极峰电流 (i_{pc}) 随扫描速率增大而增大

不可逆的循环伏安



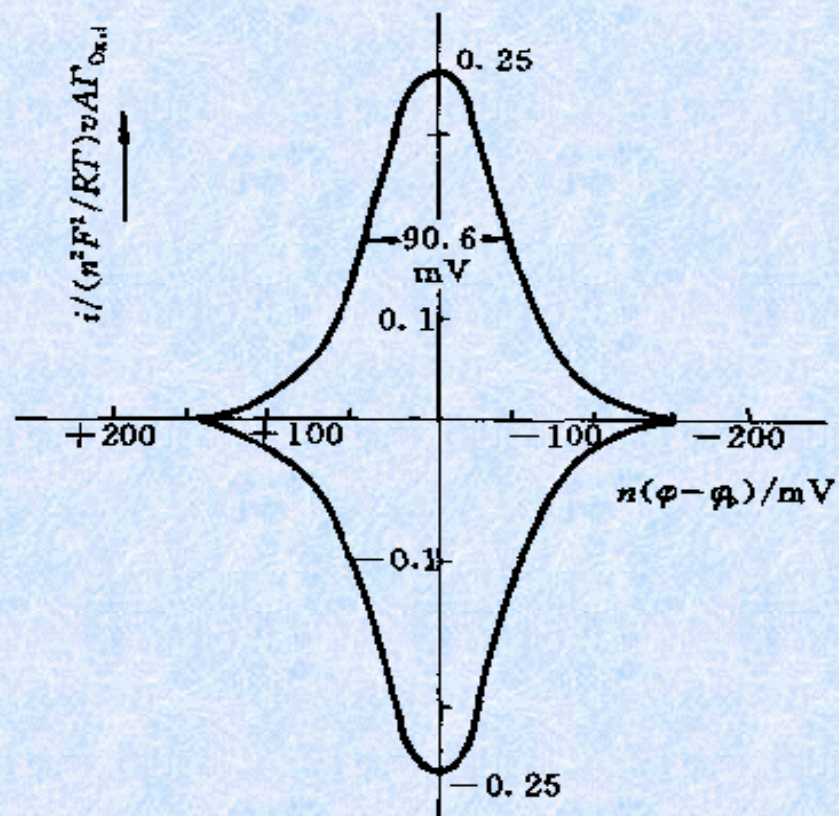
与可逆情况下的行为明显不同。

平板电极上不同电极过程的循环伏安判据

电极过程	电势响应的性质	电流函数的性质	阴阳极电流比性质	其它
可逆电子传递反应	峰电位 E_p 与扫描速度 ν 无关; 25°C 时, 峰电位差为 $E_{p,a}-E_{p,c}=(57\sim63)/n$ mV, 且与 ν 无关	峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的平方根之比与 ν 无关	阳极和阴极峰电位之比为 1, 且与 ν 无关	氧化态 + ne^- = 还原态 
半可逆电子传递反应	峰电位 E_p 随扫描速度 ν 移动; 25°C 时, 峰电位差为接近于 $E_{p,a}-E_{p,c}=(57\sim63)/n$ mV, 且随 ν 增加而增大	峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的平方根之比与 ν 无关	阳极和阴极峰电位之比仅在 $\alpha=0.5$ 时为 1, 且与 ν 无关	
不可逆电子传递反应	扫描速度 ν 增加 10 倍, 峰电位 E_p 移向阴极化(即移向更负的电势) $(30/\alpha n)$ mV	峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的平方根之比是常数	反扫描时没有电流	
可逆 CE 反应机理	随扫描速度 ν 的增加, 峰电位 E_p 移向阳极化(即移向更正的电势)	当 ν 增加时, 峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的平方根之比减小	阳极和阴极峰电流之比一般大于 1, 且随 ν 增加而增加, 在低 ν 值时趋近于 1	响应类似于可逆波, 但当化学反应动力学步骤慢时, 电流响应低于可逆波的情形
可逆 EC 反应机理	随扫描速度 ν 的增加, 峰电位 E_p 移向阴极化(即移向更负的电势)	当 ν 改变时, 峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的平方根之比恒定	ν 减小时, 阳极和阴极峰电位之比由 1 减小	当化学反应动力学步骤快时, 除峰电位 E_p 移动外, 其它响应与可逆电子传递反应相同
“外壳层”催化反应	随扫描速度 ν 的增加, 峰电位 E_p 移向平衡电位	在低 ν 值时, 峰电流 I_p 与扫描速度 ν 的平方根随 ν 增加, 逐渐变为与 ν 无关	阳极和阴极峰电位之比远大于 1 或远小于 1	“外壳层”催化反应: 是 EC 机理中的一种, 指通过电极表面物种氧化-还原的媒介作用, 使反应在比裸体电极低的超电势下发生的催化反应。

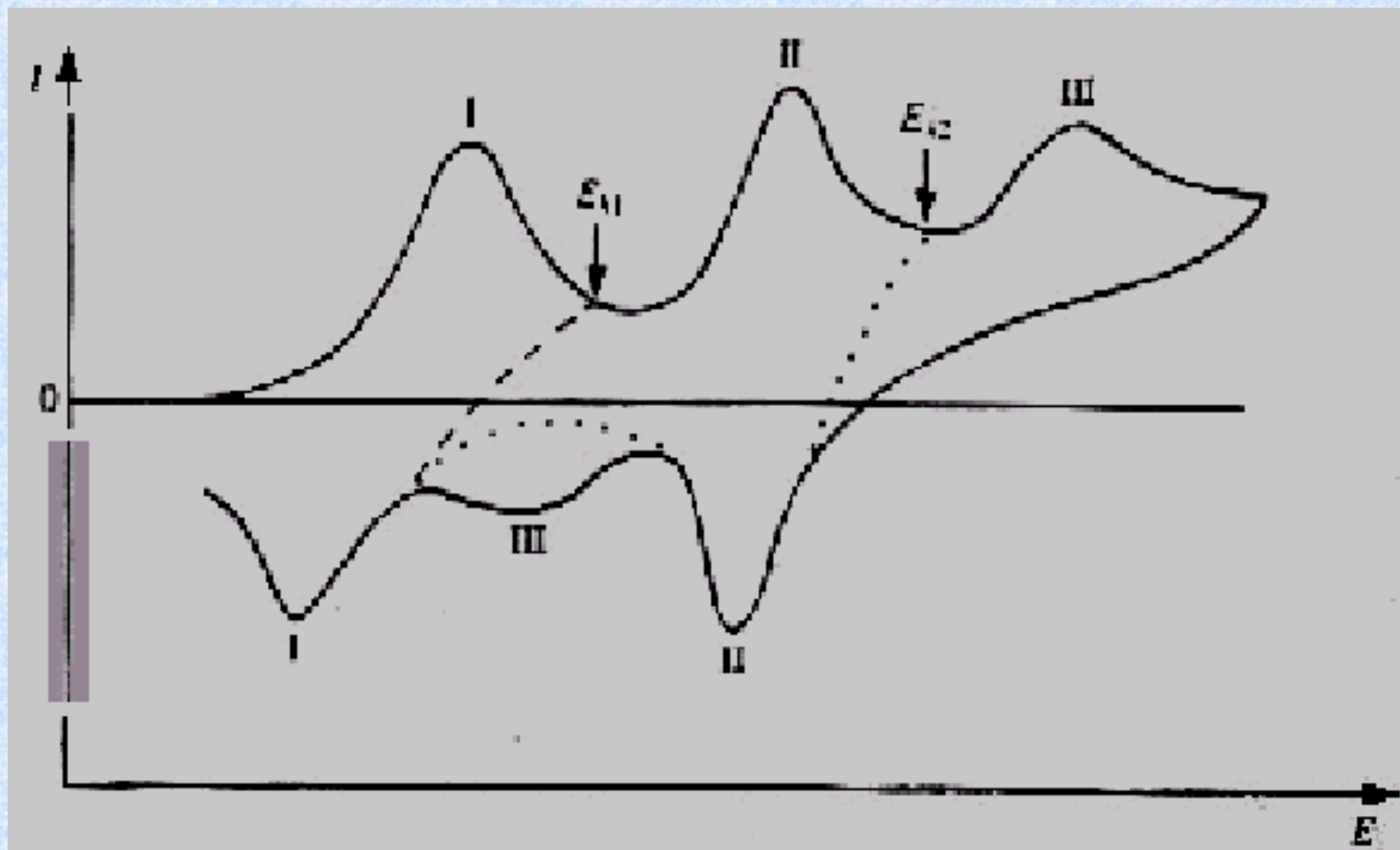
吸附物质的循环伏安

设电化学反应可逆、只有吸附物质 O 和 R 对反应电流有贡献，实验开始前已达到吸附平衡



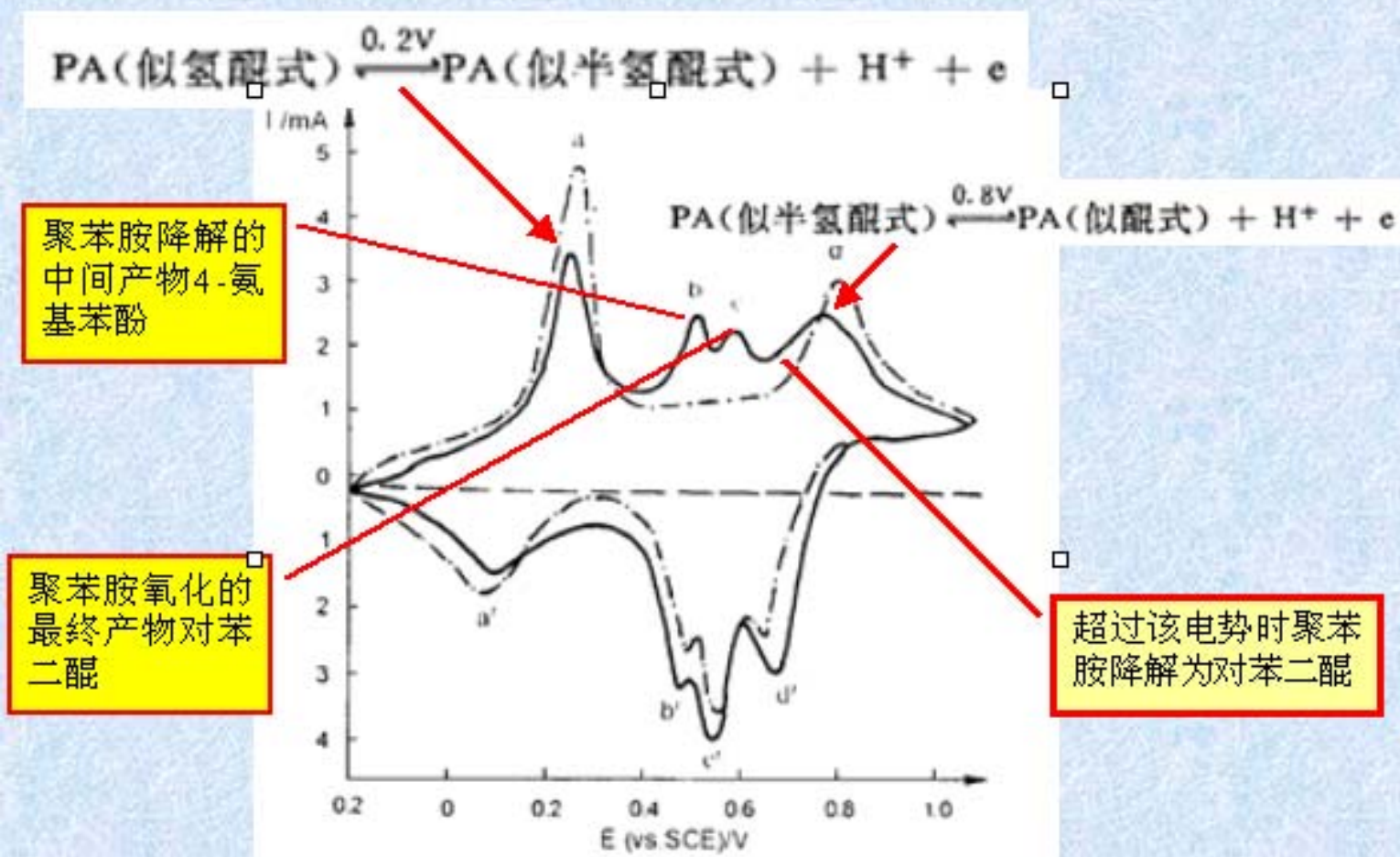
特点：峰电流与电位扫描速率成正比，氧化峰与还原峰的峰电位相等。

多组分反应体系的循环伏安



说明：对多组分反应体系，改变扫描范围和扫描速率，对研究反应机理是非常有意的。

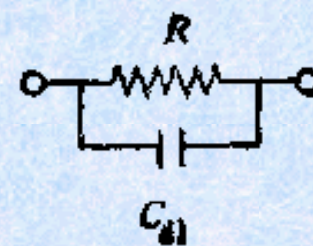
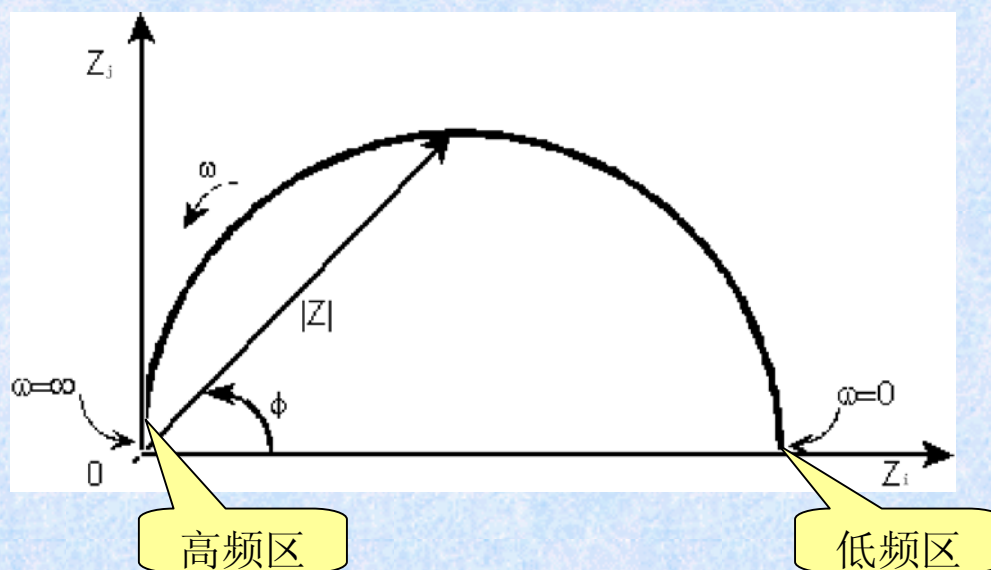
循环伏安法在聚苯胺研究中的应用



4.4 电极的交流阻抗

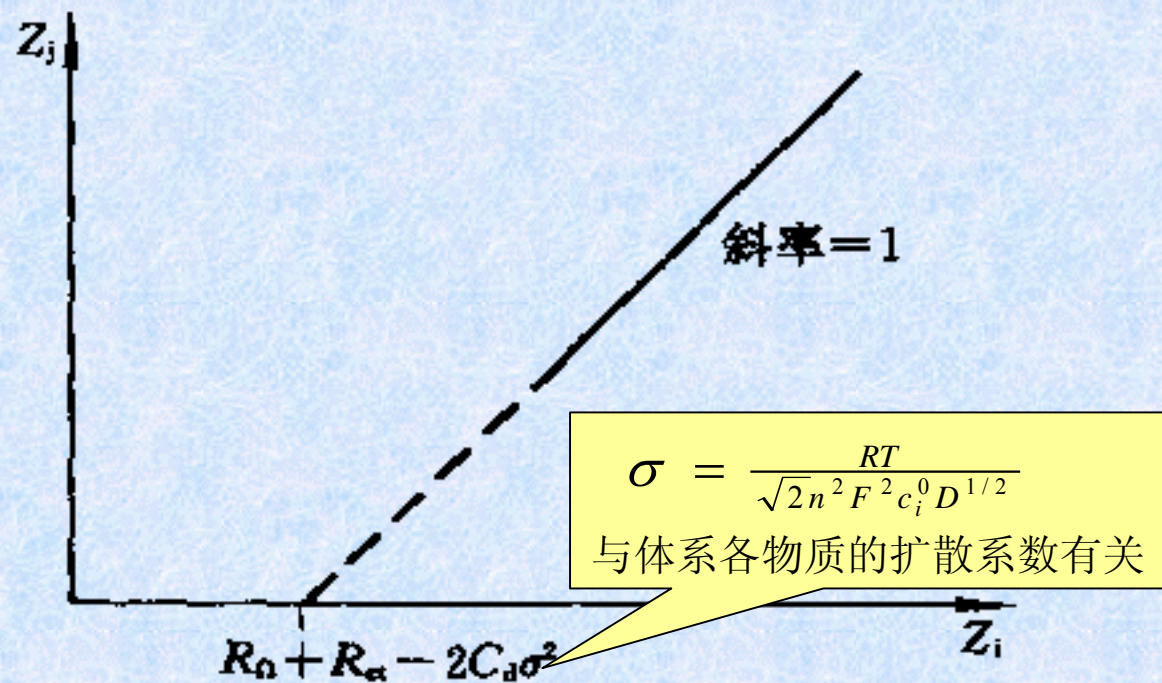
交流阻抗方法： 施加一个小振幅的交流（一般为正弦波）电压（或电流）信号，使电极电位在平衡电极电位附近微扰，在达到稳定状态后，测量其响应电流（或电压）信号的振幅和相，依此计算出电极的复阻抗。然后根据设想的等效电路，通过阻抗谱的分析和参数拟合，求出电极动力学参数。

交流阻抗复平面图



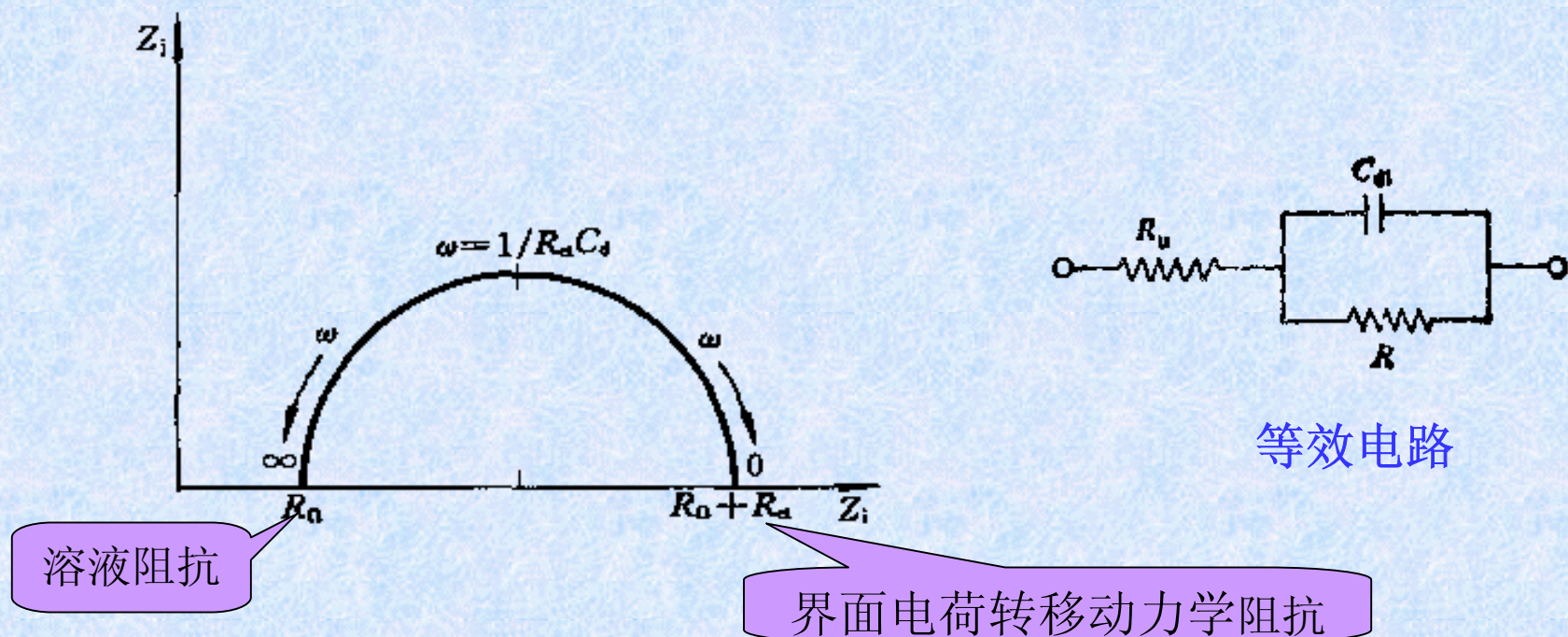
等效电路

低频区交流阻抗的复平面图



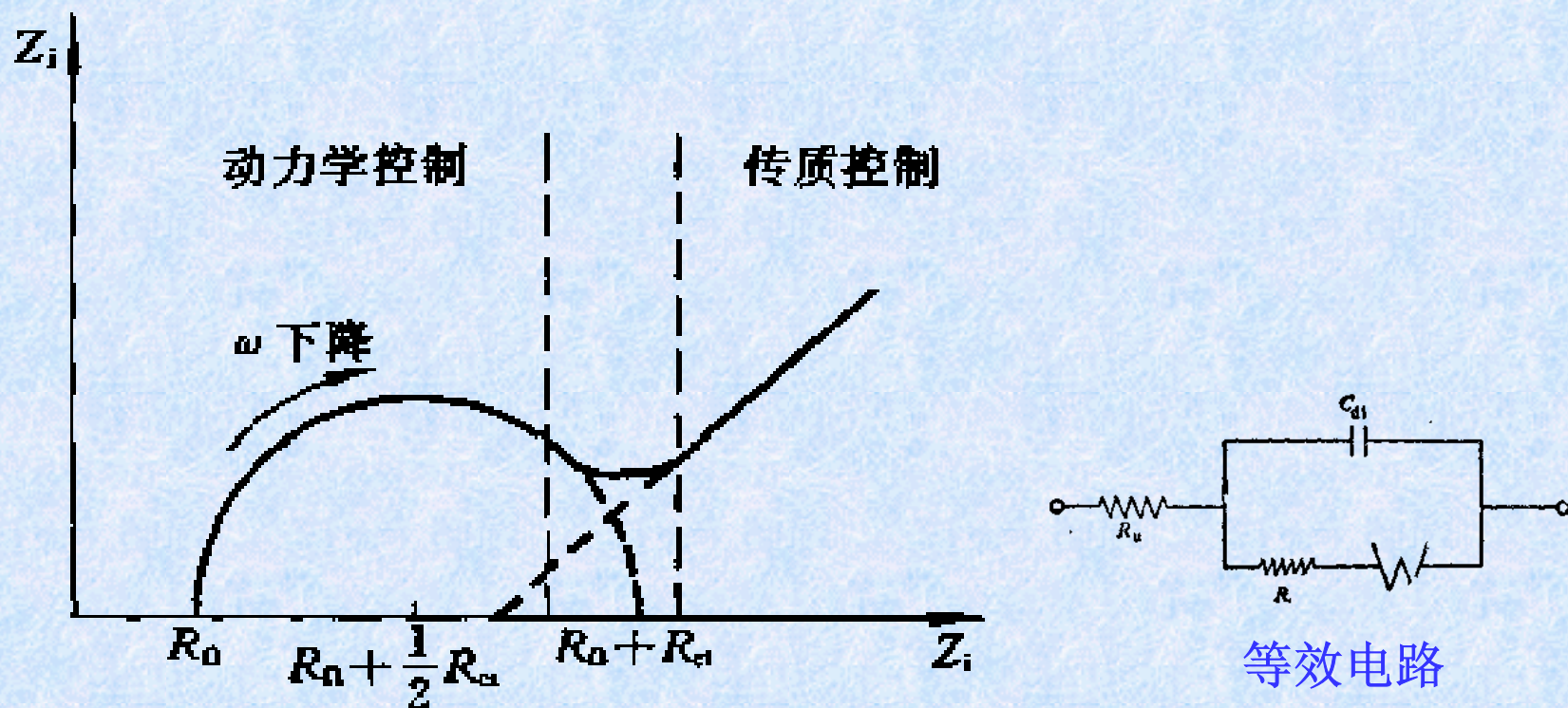
因 Z_i 和 Z_j 中与频率有关的项均来自扩散阻抗（Warburg阻抗, Z_w ），故可以认为 Z_j 对 Z_i 的这种线性关系是扩散控制电极过程的一个特征。

无扩散阻抗的交流阻抗复平面图



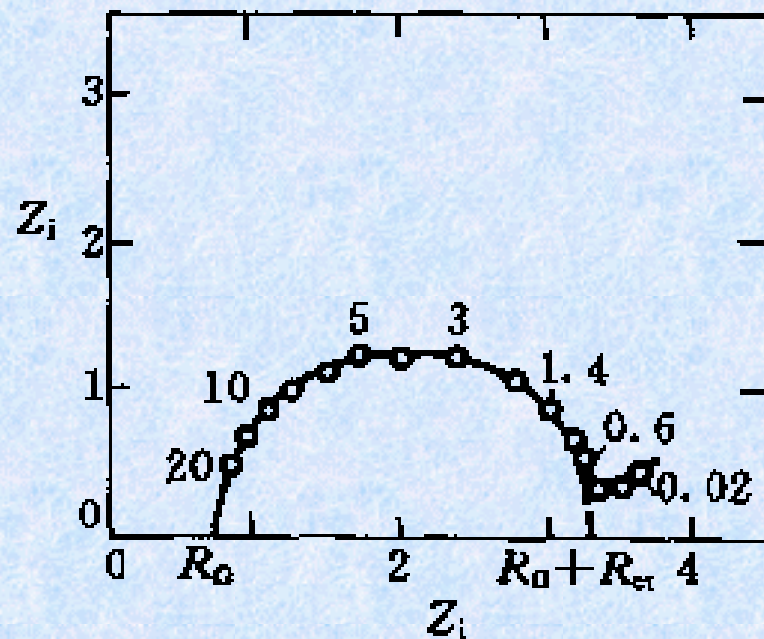
因 Z_j 的来源是双电层电容 (C_d)，当 $\omega \rightarrow \infty$ 时， C_d 对阻抗的贡献 ($1/\omega C_d$) 趋于零，因此总阻抗只剩溶液阻抗 (R_Ω) 这就是半圆与 Z_i 轴的左交点。随 ω 从极高频逐渐降低， Z_j 逐渐增大，但当降得很低时， C_d 又会产生很大的容抗，致使测量阻抗时其表现类似于断路，总阻抗表现为 $R_\Omega + R_{ct}$ ，此即半圆与 Z_r 轴的右交点。

全频率范围的交流阻抗复平面图



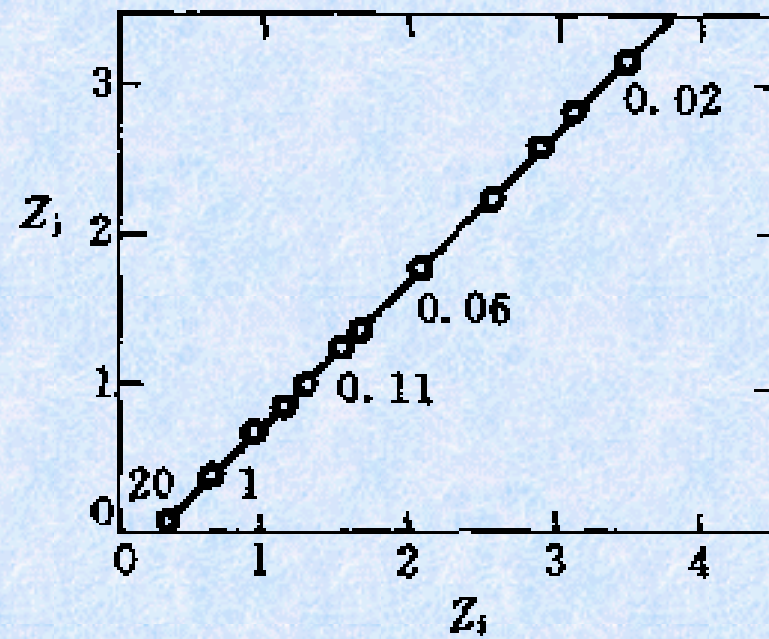
高频区为界面电荷转移动力学(R_{ct})控制的半圆；极低频区为扩散(Z_w)控制的直线，介于两者之间的部分为混合控制区。不同的电化学体系其划分的频率界限要具体分析。

实际电化学体系的交流阻抗复平面图



(a)

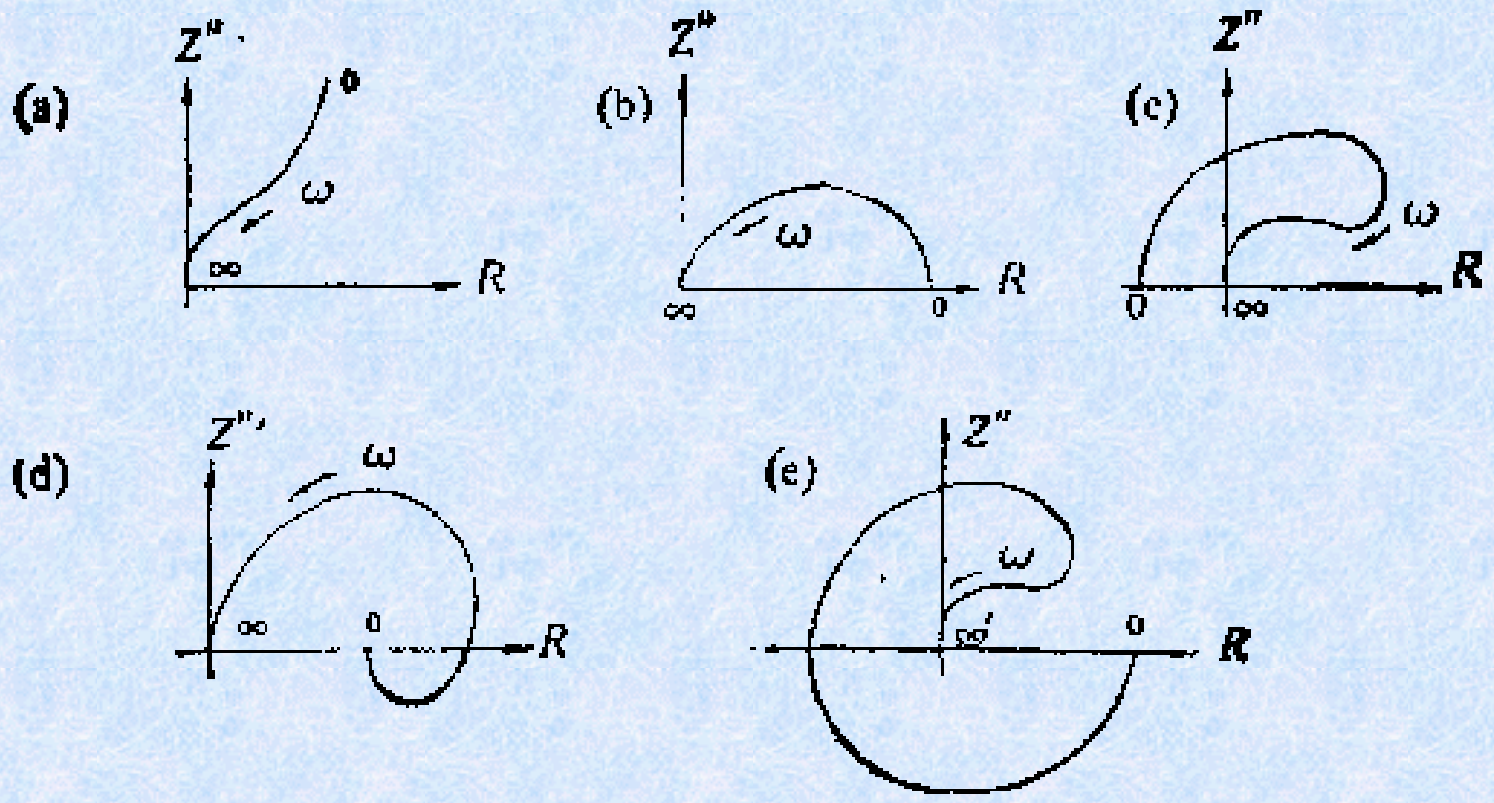
化学动力学很迟缓，表现出一个大的电荷转移动力学(R_{ct})控制，且显示的只是一个很有限的频率范围。



(b)

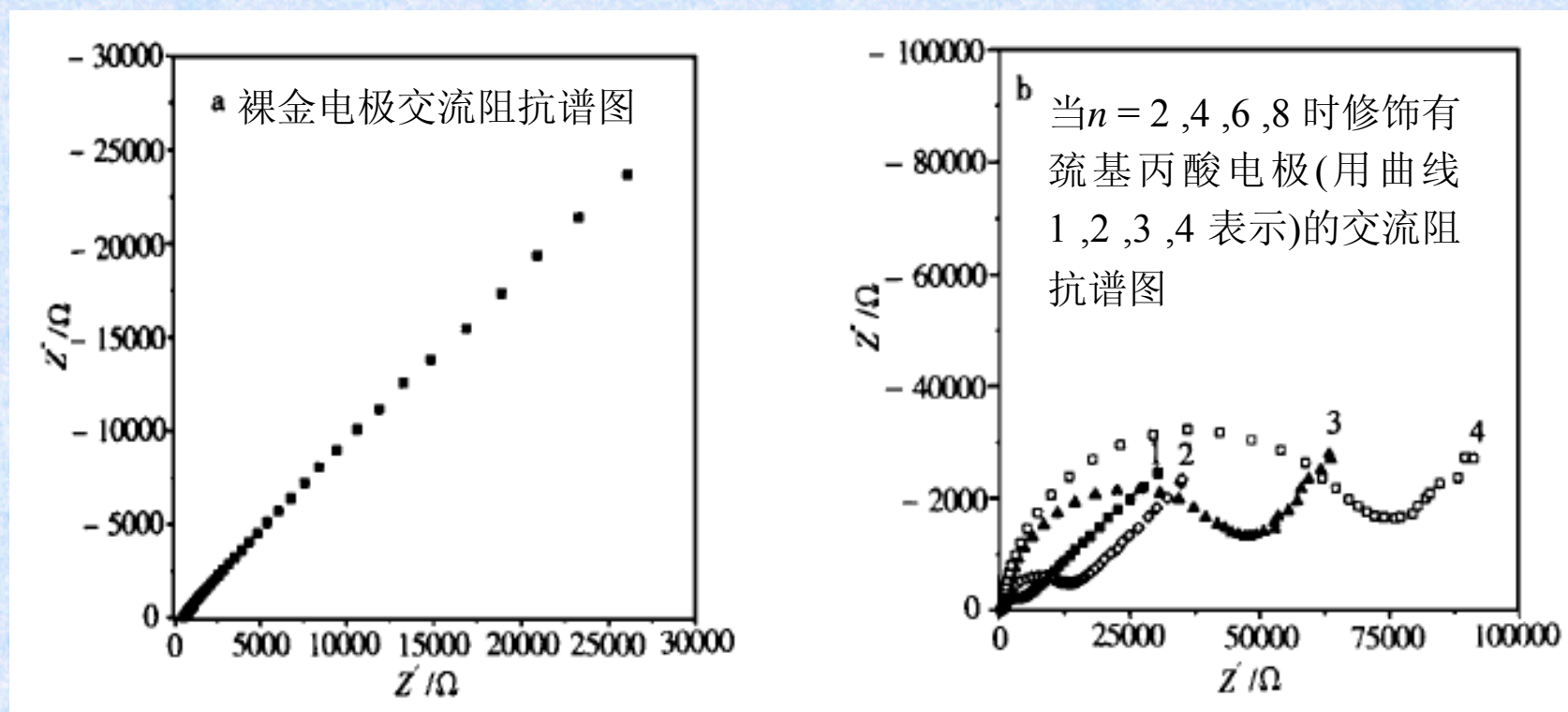
体系化学动力学非常容易进行，以至于物质传递总在起作用，半圆区不太明显，表现为扩散(Z_w)控制的直线。

复杂体系的交流阻抗复平面图



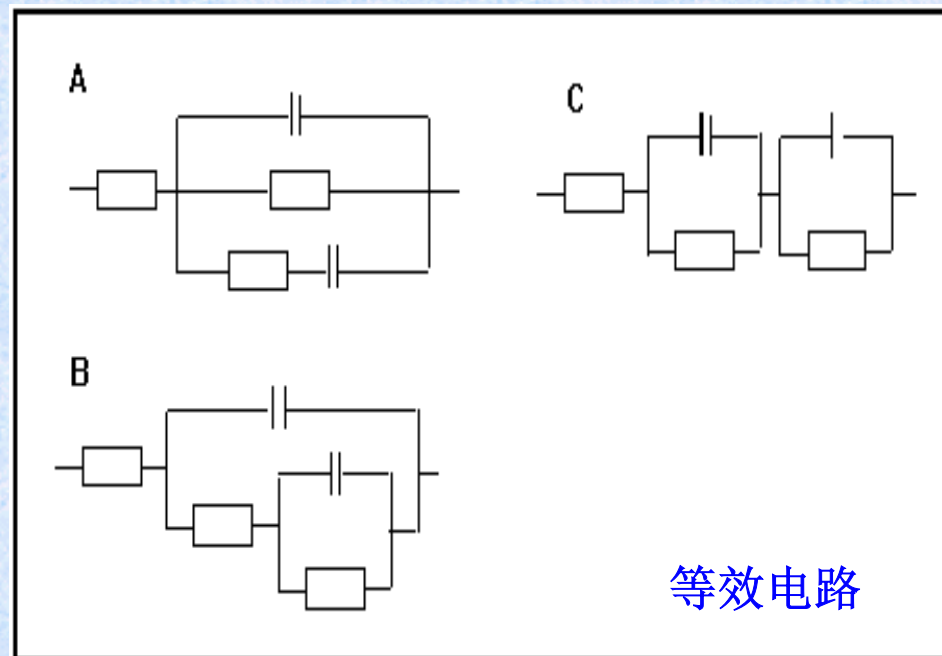
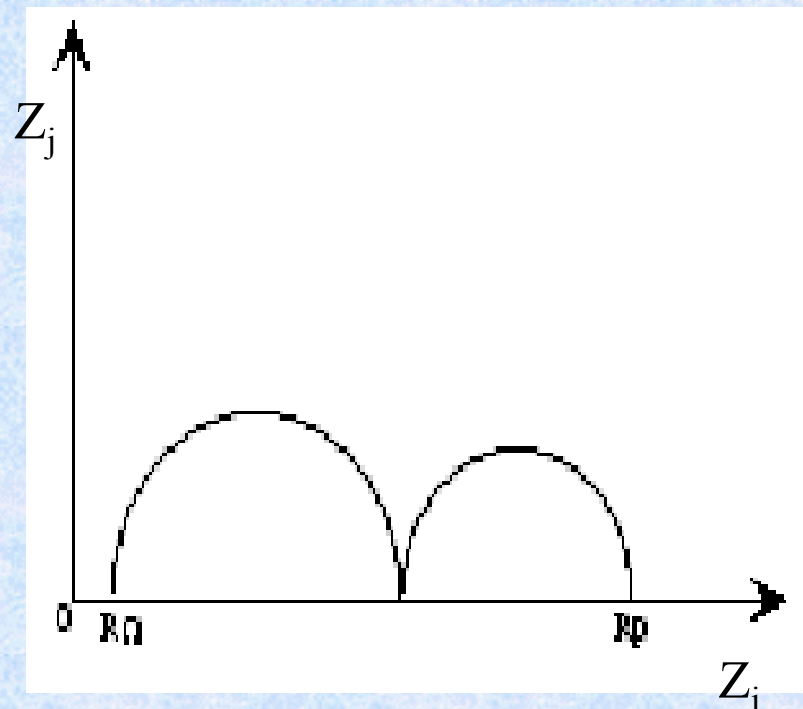
(a) 单个钝化反应， (b)-(e) 与其它耦合的钝化反应。

电化学交流阻抗技术表征自组装多层膜



说明：随着组装层数的增多，在高频部分半圆的直径逐渐增大，这表明膜层对电子的阻碍作用增强，探针分子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 难以通过膜层孔隙到达电极表面。而在低频部分，扩散阻抗逐渐减小，从而表明整个过程随层数增加逐渐为动力学所控制。

二时间常数交流阻抗图



说明：交流阻抗图的等效电路不是唯一的。