

第一章 电化学测试概述

一、电化学测试的基本原则

1、电极过程：

- ①**电荷传递过程**，简称为传荷过程，**也称为电化学步骤**；
- ②**扩散传质过程**，主要指反应物和产物在电极界面静止液层中的扩散过程，**也称法拉第过程**；
- ③**电极界面双电层的充电过程**，**也称为非法拉第过程**；
- ④**电荷的电迁移过程**，主要是溶液中离子的电迁移过程，也称为离子导电过程。

二、电化学测量的主要步骤：实验条件的控制、实验结果的测量和实验结果的解析。

1、极化程度：

①采用大幅度的极化条件。此时电极处于浓差极化，由扩散传质过程控制。电极处于极限扩散状态，传荷过程动力学不再影响电流，电流仅决定于扩散传质的速率。

②采用小幅度的极化条件，消除浓差极化的影响，电极仅处于电化学极化，由电荷传递过程控制。电流-电势关系可简化为线性关系。

③采用较大幅度的极化条件，浓差极化不可忽略。

对于很快的传荷速率，即电极处于可逆状态，电流-电势关系符合 Nernst 方程。

对于传荷速率不快不慢的情况，即电极处于准可逆状态时，电流-电势关系符合 Butler-Volmer 公式。

对于非常慢的传荷过程速率，即电极处于完全不可逆状态，逆向反应的电流可以忽略。

第三章 电化学测量实验的基本知识

一、电极电势的测量

1、电极电势 (E):

单个电极的电极电势的绝对值尚无法测量, 为此规定标准氢电极(活度均为 1) 的电极电势等于零, 而得到任一电极的相对电极电势 (E), 而标准电极电势 (E^\ominus) 指电极中各反应组分均处于标准态时的电极电势。

2、形式电势 ($E^{\ominus'}$)

$E^{\ominus'}$ 称为形式电势。通常, 在计算电极电势时采用活度是很不方便的, 因为活度系数一般是未知的。为了消除活度, 常常采用形式电势。

3、电极电势测量的要求:

- ①要有足够高的输入阻抗。
- ②要求有适当的精度和量程。
- ③对暂态测量, 要求仪器有足够快的响应速度。

二、极化条件下电极电势的测量

1、三电极体系:

由研究、辅助和参比电极, 构成三电极体系。

在某些情况下可以采用两电极体系, 例如, 使用超微电极作为研究电极的情况。

2、测量的主要误差来源:

参比电极鲁金毛细管管口至研究电极表面之间的欧姆电阻引起的电压降。

3、降低欧姆压降, 提高测量精度的手段:

- (1) 加入支持电解质, 以改善溶液的导电性。
- (2) 使用鲁金 (Luggin) 毛细管

Luggin 毛细管管口到研究电极表面的距离越短, 溶液欧姆压降越小; 但是, 当 Luggin 毛细管管口过于靠近研究电极表面时, 毛细管对于研究电极表面的电力线有屏蔽作用。因此毛细管接近电极表面一端必须非常细, 以减小对电极的屏蔽, 并且不能完全紧贴在电极表面。

- (3) 控制电流极化时, 采用桥式补偿电路进行补偿。
- (4) 采用恒电势仪正反馈补偿法。
- (5) 采用断电流法消除溶液欧姆压降的影响。

三、参比电极: 其电极电势与溶液浓度与温度有关。

1、参比电极的一般性要求:

- ①可逆电极, 可用 Nernst 方程计算电势。
- ②不易极化。
- ③具有良好的恢复特性。
- ④具有良好的稳定性。
- ⑤具有好的重现性。
- ⑥快速的暂态测量时参比电极要具有低电阻, 以减小干扰, 避免振荡, 提高系统的响应速率。
- ⑦某些参比电极是第二类电极。
- ⑧在具体选用参比电极时, 应考虑使用的溶液体系的影响。一般采用同种离子溶液的参比电极, 如在氯离子的溶液中采用甘汞电极; 在硫酸根离子的溶液中采用汞-硫酸亚汞电极;

在碱性液中采用汞-氧化汞电极。

四、盐桥

在研究、参比溶液之间使用盐桥，一是为了减小液接界电势，二是为了防止研究、参比溶液之间相互污染。

第四章 稳态测试方法

一、稳态过程

1、电化学稳态:

- ①稳态不等于平衡态，但也不等于完全没有变化。
- ②稳态是由暂态逐渐过渡而来的，稳态与暂态之间没有严格的分界，但不是所有的电极过程都会从暂态发展到稳态。
- ③稳态极化方程中没有时间变量。

2、稳态过程的特点:

- 达到稳态后，双电层充放电电流为零。
- 扩散层达到稳定的厚度,在大多数情况下是在对流作用实现的，对流作用是出现稳态液相传质过程的必要前提。
- 电化学极化达到稳态需要时间。
- 极限扩散电流: $i_d = nFAD_0 \frac{c_0^*}{\delta}$

二、各种类型的稳态极化方程

1、极化的种类

电化学极化 (η_e)、浓差极化 (η_c)、电阻极化 (η_R)。

极化的大小称为超电势。

2、使要研究的步骤成为速决步的常用措施:

- 减小电化学极化—升高温度; 提高电极的催化活性; 增大电极表面积等.
- 减小浓差极化—增大浓度; 强制对流(如旋转电极); 采用微电极; 不用多孔电极等.
- 减小电阻极化—加入惰性电解质; 采用鲁金毛细管等.

3、各种极化的特点

(1) 电化学极化的大小由电化学反应速率决定，它与电化学反应的本质有关。提高温度、提高催化剂的活性、增大电极真实表面积等都能提高电化学反应速率，降低电化学极化。

(2) 浓差极化是由扩散速率决定的。能够大幅度地改变扩散速率的因素是扩散途径，即扩散层的厚度。

(3) 电阻极化主要是由溶液电阻决定的，它首先与溶液电阻率有关，溶液电阻又与电阻间距离有关。

三、稳态极化曲线的测定

1、控制电流/电势法;

2、逐点手动法/阶跃电势法

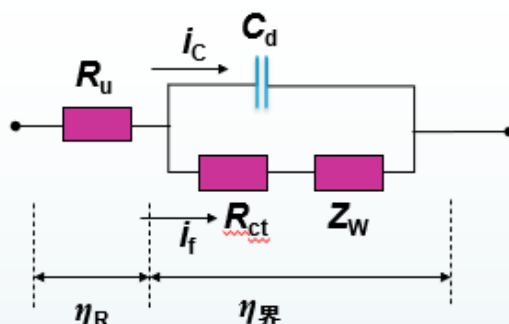
3、慢扫描法:

线性电势扫描法比线性电流扫描法更常用。

扫描速率的大小影响所得到的结果。扫速需足够慢才能接近稳态的结果。但测量时间过长可能会引起电势表面状况及真实面积发生明显的变化。

第五章 暂态测量方法总论

一、暂态过程的等效电路

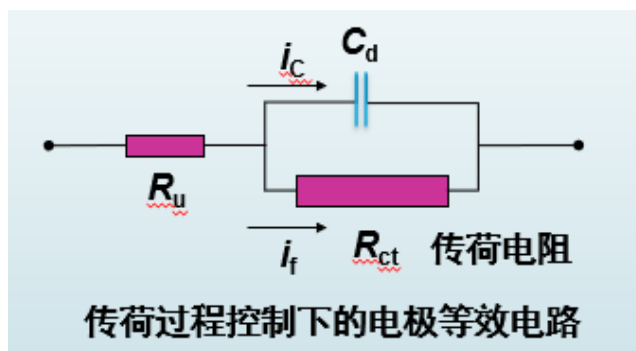


具有四个电极基本过程的简单电极过程等效电路

四个步骤：

- C_d : 双电层充电过程 / 步骤，电极表面状态改变的过程；
- R_{ct} : 电荷传递过程 / 步骤，电化学反应极化；
- Z_w : 扩散传质过程 / 步骤，浓差极化；
- R_u : 离子导电过程 / 步骤，欧姆极化（溶液完成导电所产生的极化过程）。

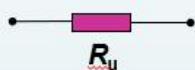
二、等效电路的简化



传荷过程控制下的电极等效电路

① $t \rightarrow 0$ 时，通电瞬间

上图可以简化为下图



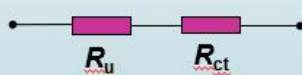
② 当 $t < \tau_c$ 时，电化学反应来不及发生， $i_f = 0$

原图可以简化为下图



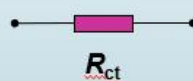
③ 当 $t \gg \tau_c$ 时，即 $t > (3 \sim 5) \tau_c$ 电化学反应达到稳态， $i_c = 0$

原图可以简化为下图

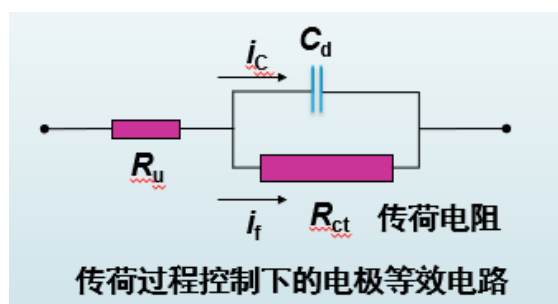


④ 当 $t > (3 \sim 5) \tau_c$ 且 $R_u \rightarrow 0$ ，消除或补偿了溶液欧姆压降

原图可以简化为下图



三、传荷过程控制下的电极极化（浓差极化忽略）



τ_c : C_d 处于电路中的时间常数，指双电层 C_d 基本充满电时间；

τ_c : 电极的时间常数。

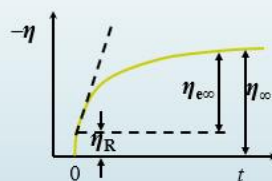
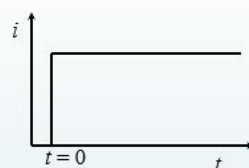
①在**小幅度控制电流阶跃暂态测量**中，电流阶跃幅值为 i ，小幅度电流阶跃信号及其相应的超电势响应曲线如图：

$$\eta = \eta_{\infty} [1 - \exp(-\frac{t}{R_{ct} C_d})] + \eta_R$$

时间常数为：

$$\tau_c = R_{ct} C_d$$

η_{∞} 为传荷过程控制下，电化学反应达到稳态时的电化学极化超电势



小幅度电流阶跃信号及其相应的超电势响应曲线

②在**小幅度控制电势阶跃暂态测量**中，电势阶跃幅值为 η ，小幅度电势阶跃信号及其相应的电流响应曲线图：

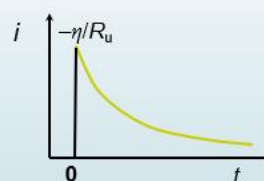
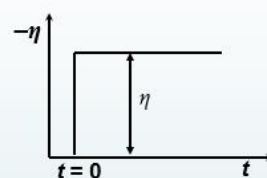
$$i = i_{\infty} \left\{ 1 + \frac{R_{ct}}{R_u} \exp \left[-\frac{t}{(R_u // R_{ct}) \cdot C_d} \right] \right\}$$

i_{∞} 为传荷过程控制下，电化学反应达到稳态时的法拉第电流。

时间常数为

$$\tau_c = R_u // R_{ct} \cdot C_d = R // C_d$$

$R_u // R_{ct} = R //$ ，是 R_u 与 R_{ct} 的并联电阻



小幅度电势阶跃信号及其相应的电流响应曲线

$$\eta = \eta_{\infty} [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_c})] + \eta_R$$

$$i = i_{\infty} \left\{ 1 + \frac{R_{ct}}{R_u} \exp \left[-\frac{t}{R_u // R_{ct} \cdot C_d} \right] \right\}$$

τ_c

当 $t=3 \tau_c$ 时，响应超电势（或响应电流）达到其稳态值的95%；

当 $t=5 \tau_c$ 时，达到其稳态值的99.3%。

可以认为，传荷过程控制过程持续的时间，即达到电化学稳态所需要的时间是 $(3 \sim 5) \tau_c$ 。

四、暂态测试方法

1、暂态法的分类

- ①控制电流/电势阶跃法
- ②脉冲伏安法
- ③线性电势扫描伏安法
- ④交流阻抗法

2、暂态研究手法

①大幅度暂态测量(研究电极过程) $|\Delta\phi| > 10 \text{ mV}$ (大幅度), 浓差极化不可忽略, 大部分采用方程解析的研究方法。

②小幅度暂态测量(用于测定参数 R_{ct} 、 R_u 、 C_d) $|\Delta\phi| < 10 \text{ mV}$ (小幅度), 电极过程处于传荷控制, 采用等效电路的研究方法。

注: 除交流阻抗法外, 其他的暂态测量方法都不能使用等效电路的方法研究扩散传质过程

第六章 电流阶跃暂态法

一、控制电流阶跃暂态过程概述

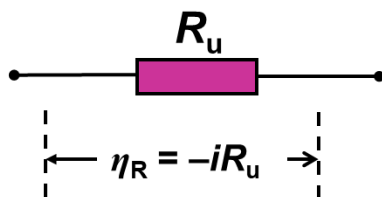
1、控制电流暂态法（恒电流法）：

就是控制电极电流按指定的规律变化，同时测量电极电位等参数随时间的变化。

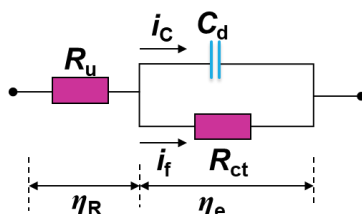
当用小幅度电流脉冲对处于平衡状态的电极进行极化时，浓差极化往往可忽略不计，此时为电化学极化控制，可测定电极反应电阻 R_{ct} 、溶液电阻 R_u 和微分电容 C_d 。

2、控制电流暂态过程的特点

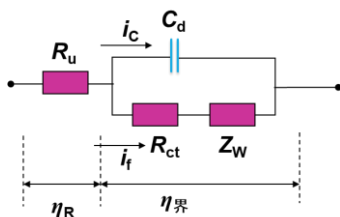
AB 段：流过的电量极小，界面荷电状态来不及改变；而欧姆电阻具有电流跟随特性，电极等效电路可简化为只有一个溶液电阻的形式，响应曲线上 $t=0$ 时刻出现的电势突跃是由溶液欧姆电阻引起的。



BC 段：当电极/溶液界面上通过电流后，电化学反应开始发生。由于电荷传递过程的迟缓性，引起双电层充电，电极电势发生变化。此时引起电势初期不断变化的主要原因是电化学极化。

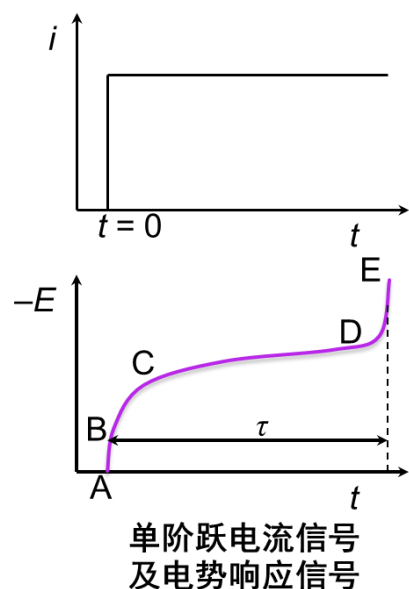


CD 段：电极反应进行引起反应物表面浓度的消耗，浓差极化出现并发展。因此响应曲线上电势变化的主要原因是浓差极化。

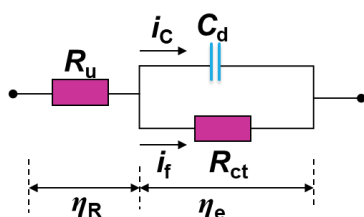


DE 段：当电极反应持续一段时间后，反应物的表面浓度下降为零，达到了完全浓差极化。此时，电极表面上已无反应物粒子可供消耗，在恒定电流的驱使下到达电极界面上的电荷不能再被电荷传递过程所消耗，因而改变了电极界面上的电荷分布状态，也就是对双电层进行快速充电，电极电势发生突变，直至达到另一个传荷过程发生的电势为止。

图中的 τ 被称为过渡时间，指从对电极进行恒电流极化到反应物表面浓度下降为 0、电极电势发生突跃所经历的时间。

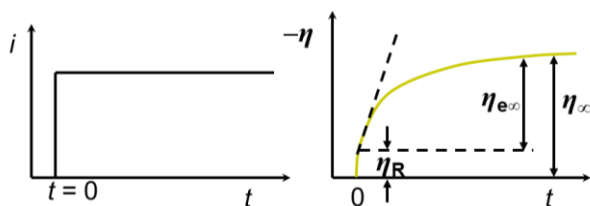


二、小幅度电流阶跃暂态法



采用小幅度电流阶跃信号, 使 $|\Delta E| \leq 10 \text{ mV}$, 在较短时间内, 浓差极化可以忽略, 电极处于电荷传递过程控制。

1、单电流阶跃法



小幅度电流阶跃信号及其相应的超电势响应曲线

(1) 计算

①在 $t=0$ 时, 出现一个电势突跃, 这是由于电流突跃引起的欧姆电压降。故

$$\eta_{t=0} = \eta_R = -iR_u$$

$$R_u = -\frac{\eta_R}{i}$$

②在电流阶跃之后, 双电层电容开始充电。在开始极化的瞬间 $t < \tau_c$, 双电层充电电流最大, 极化电流几乎全部用于双电层充电:

$$i = i_c, \quad t=0 = -C_d \left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0}$$

因此, 求得此时曲线的斜率就可以算出双电层微分电容 C_d 。

③当 $t \gg \tau_c$, 一般为 $t > (3 \sim 5) \tau_c$ 时, 双电层充电过程结束, 电化学反应达到稳态, 曲线趋于平坦, 过电位达到稳态值:

$$\eta_\infty = -i(R_{ct} + R_u)$$

$$R_{ct} = \frac{(-\eta_\infty)}{i} - R_u$$

2、断电流法:

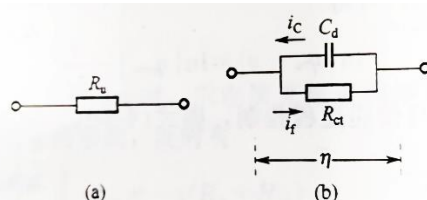
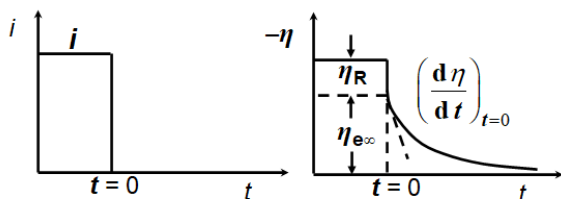


图 6-2-7 小幅度极化不同阶段的电极等效电路

(1) 计算: 断电时, 超电势突降部分为 η_R , 剩余部分为 $\eta_{e\infty}$

$$\eta_R = -iR_u$$

$$R_u = -\eta_R / i$$

$$\eta_{e\infty} = -iR_{ct}$$

$$R_{ct} = -\eta_{e\infty} / i$$

$$i_{c,t=0} = i = C_d \left(\frac{d\eta}{dt} \right)_{t=0}$$

$$C_d = \frac{i}{(d\eta/dt)_{t=0}}$$

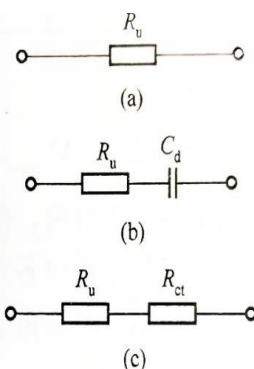
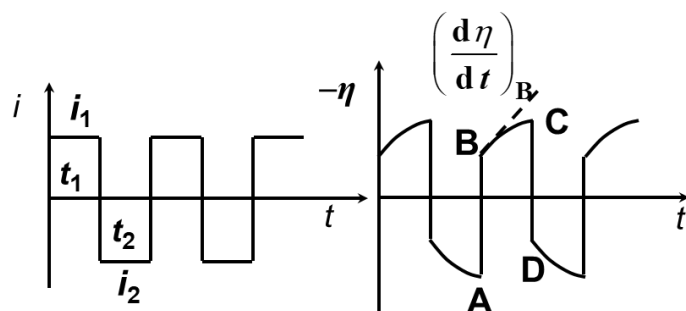


图 6-2-3 小幅度电流阶跃极化不同阶段的电极等效电路

(2) 应用范围：适用于欧姆电位降很大的电极体系，**断电流法可消除溶液欧姆压降**，测得稳态极化曲线。

3、**方波电流法**：用小幅度方波电流对电极极化



(1) 对称方波电流法： $t_1 = t_2$, $i_1 = -i_2$

①利用 AB 或 CD 间的电位突跃可求研究电极与参比电极间的溶液电阻与传荷电阻，即

$$R_u = \frac{|\eta_B - \eta_A|}{|i_1 - i_2|} \quad R_{ct} = \frac{|\eta_C - \eta_B|}{i}$$

②利用 B 点或 D 点曲线的斜率可求双电层电容

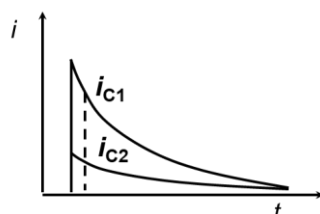
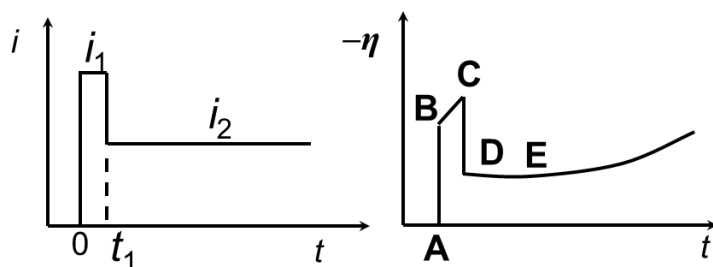
$$C_d = -\frac{i}{(d\eta/dt)_B}$$

(2) 方波电流频率的正确选择

- 测量 R_u 时，选择周期远小于时间常数的小幅度方波电流，即选择足够高的频率，半周期 $T/2 \rightarrow 0$ 。
- 测量 R_{ct} 时，方波频率要适当，太低浓差极化的影响增大，太高双电层影响增大。
- 测量 C_d 时，应采取补偿方法消除溶液电阻，同时选择适当的溶液组成和电势窗口，使电极接近理想极化状态，即无电化学反应，此时 $R_{ct} \rightarrow \infty$ 。

4、**双脉冲电流法**

把两个矩形脉冲电流迭加后通过电极。使第一个电流脉冲的幅值 i_1 很大而持续时间很短，用这个脉冲对双电层进行快速充电；然后紧接着加第二个电流脉冲，它的幅值 i_2 较小而持续时间较长。



不同电流阶跃幅值时的
双电层充电电流示意图

(1) 双脉冲电流法的意义：为了研究快速反应，消除浓差极化的影响。

(2) 测量方法：调节 i_1/i_2 之比和 t_1 ，使阶跃到 i_2 后首先出现一水平段。

$$R_u = \frac{|\eta_B - \eta_A|}{i_1} \quad \text{或} \quad R_u = \frac{|\eta_C - \eta_D|}{i_1 - i_2}$$
$$R_{ct} = \frac{|\eta_D - \eta_A|}{i_2} - R_u \quad C_d = \frac{i_1(t_C - t_B)}{|\eta_C - \eta_B|}$$

(3) 应用范围：通常在利用控制电流法研究快速电极反应过程时，需要控制极短的极化时间，才能消除浓差极化的影响，但极化时间不能无限缩短，极化时间太短，双电层充电电流影响增大，为了提高快速电化学的速率上限，可采用双脉冲电流法进行测量。

由于第一个电流脉冲可除双电层充电的影响，因此这种方法适用于测量 R_{ct} 较小的或真实面积较大的电极体系。

5、小幅度控制电流跃迁法测量参数时的注意事项：

- ①使用小幅度电流跃迁信号；
- ②测量 R_u 时，要尽量测出突跃一瞬间的电势改变值；
- ③测量 C_d 时，应选择适当的溶液组成和电势范围，使电极接近理想极化状态，即无电化学反应，此时 $R_{ct} \rightarrow \infty$ 。
- ④测量 C_d 时，不适用于多孔电极；
- ⑤测量 R_{ct} 时，要求 $t > \tau_c$ 。

三、浓差极化存在时的电流阶跃暂态法

1、电流阶跃极化下的暂态扩散过程

(1) 对于反应物和产物，其浓度函数均符合 Fick 第二定律，两个扩散方程的定解条件如下：

- ①初始条件： $C_O(x, 0) = C_O^*$ ， $C_R(x, 0) = 0$
- ②半无限线性扩散条件： $C_O(\infty, t) = C_O^*$ ， $C_R(\infty, t) = 0$
- ③具体的极化条件为 $i(t) = i$ ($t \geq 0$)

(2) 控制电流阶跃极化条件下，不同时刻的反应物浓度分布曲线中，在 $x=0$ 处的斜率均相等，这是由于采用恒电流极化条件造成的。

2、过渡时间：

当反应物的表面浓度下降为零，即 $C_O(0, t)=0$ 时所对应的时间为过渡时间 τ 。

其与电极本身性质有关，并且与阶跃电流幅值成反比。

它的测定容易受到溶液中杂质的干扰。

3、可逆电极体系的电势-时间曲线

在纯扩散控制下，电极表面上的电化学平衡基本上没有受到破坏，仍为可逆电极，Nernst 公式仍然适用。

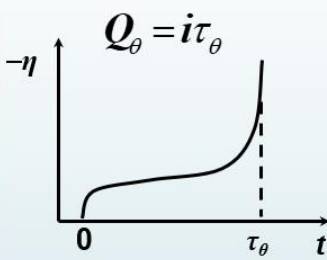
可逆体系判定：

可逆反应的 $E - \lg[(t^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}]$ 斜率应为 $2.303RT/(nF)$ ，或 $59.2/n \text{ mV}$ ，另一个判据

是 $|E_{3\tau/4} - E_{\tau/4}| = 47.9/n \text{ mV}$ 。

四、电流阶跃法研究电极表面覆盖层

1、测量电极表面覆盖层



$Q_\theta = i\tau_\theta$

过渡时间标志着覆盖层组分已被反应消耗完毕。在覆盖层的电化学生长过程中也可能出现过渡时间,这可能标志着覆盖层已覆盖了全部表面,反应电阻大为增加,不能满足恒电流所需要的速率。

吸附层表面覆盖度

$$\theta = \frac{Q_\theta}{neN_0A}$$

Q_θ 为用于吸附层消长的电量

成相层厚度

$$\delta = \frac{Q_\theta M}{nF\rho A}$$

Q_θ 为用于成相层消长的电量

应用:

- 恒电流阳极溶解法测金属镀层的厚度
- 恒电流阴极还原法测金属腐蚀产物的厚度
- 恒电流法测电极表面的吸附量。

2、判断反应物的来源

对来源于溶液中的反应物 $Q = i\tau = \frac{n^2 F^2 A^2 \pi D_0 c_0^{*2}}{4i}$ 过渡时间内所消耗的电量 Q 反比于电流阶跃幅值 i

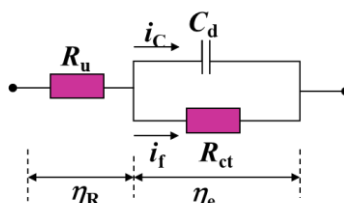
对来源于覆盖层中的反应物 $Q = Q_\theta$ 所耗电量与所施加的电流无关

第七章 电势阶跃暂态法

一、传荷过程控制下的小幅度电势阶跃暂态法

采用小幅度电势阶跃信号($|\Delta E| \leq 10\text{mV}$)，单向极化持续时间较短，浓差极化可以忽略，

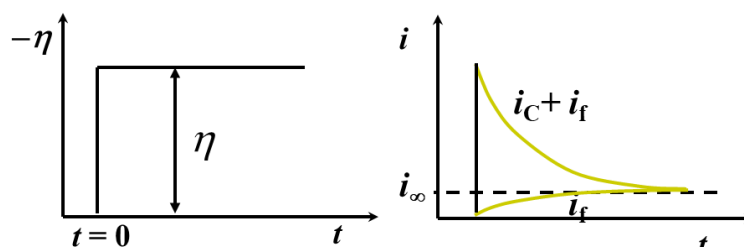
在小幅度条件下，等效电路元件 R_{ct} , C_d 等可视为不变。等效电路图如下：



在这种情况下，可用控制电位暂态法测定电极体系的溶液电阻 R_u 、双电层电容 C_d 和反应电阻 R_{ct} ，进而可计算电极反应的交换电流密度。

1、电势阶跃法

对处于平衡电位的电极突然加上一个小幅度($<10\text{ mV}$)的电位阶跃，同时记录下电流随时间的变化，得到电位阶跃暂态波形。



开始的电流突跃是通过 R_u 向双电层 C_d 充电的瞬间充电电流。随后电流基本上按指数规律减小，这是由于双电层充电电流随着双电层电位差的增加而逐渐减小的缘故。当电流衰减到水平段，双电层充电基本上结束，得到的稳定电流就是净的电极反应电流，用 i_∞ 表示。

①当 $t=0$ 时， $\eta = \eta_{R,t=0} = -i_{t=0}R_u$ ，故 $R_u = -\frac{\eta}{i_{t=0}}$

R_u 测不准的原因：

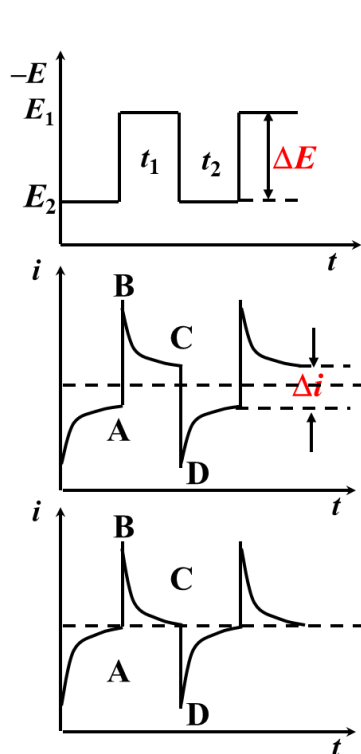
a. 受仪器功率限制 ($i_{t=0} = -\frac{\eta}{R_u}$ 很大)

b. 受仪器响应时间的限制。从开始极化后电流上升，不是瞬间达到最大值。

② 当 $t > (3 \sim 5) \tau_c$ 时， $\eta = -i_\infty(R_{ct} + R_u)$ ，故 $R_{ct} = \frac{-\eta}{i_\infty} - R_u$

③ 当 η 符合小幅度，即 ($|\Delta\eta| \leq 10\text{mV}$) 时， $C_d = -\frac{Q}{\eta}$

2、方波电势法



$$R_u = \frac{|\Delta E|}{i_B - i_A} \quad R_{ct} = \frac{|\Delta E|}{\Delta i_\infty} - R_u \xrightarrow{R_u \text{ 可忽略}} \frac{|\Delta E|}{\Delta i_\infty}$$

方波频率的选择:

- 测量 R_{ct} 时, 方波频率要适当, 太低浓差极化的影响增大, 太高双电层影响增大. 以方波半周期内电流响应曲线接近水平为宜. 这要求 $T/2 \geq 5\tau_c$, 即 $f \leq 1/10 R_{//} C_d$.
- 测量 C_d 时, 应采取补偿方法消除溶液电阻, 同时选择适当的溶液组成和电势窗口, 使电极接近理想极化状态, $R_{ct} \rightarrow \infty$, $R_u \rightarrow 0$.

$$C_d = \frac{Q}{|\Delta E|} = \frac{1}{|\Delta E|} \int_B^C i dt$$

对于对称方波 ($t_1 = t_2$), 理论方程为:

$$i = \frac{|\Delta E|}{2(R_u + R_{cf})} \left[1 + \frac{R_{cf}}{R_u} \frac{2 \exp(-t/R_{//}C_d)}{1 + \exp(-T/R_{//}C_d)} \right]$$

3、控制电势阶跃法注意事项及适用范围

- ① 小幅度阶跃信号, 且单向极化持续时间短, 浓差极化忽略不计, 电极处于电化学反应控制;
- ② 该方法不适于测量 R_u
- ③ 测量 C_d 时, 要求 $R_{ct} \rightarrow \infty$, $R_u \rightarrow 0$
- ④ 测量 C_d 时, 该方法适用于各种类型的电极, 包括平板电极和多孔电极。
- ⑤ 测量 R_{cd} 时, 要求 $t \gg \tau_c$, 当 $t > 5 \tau_c$ 时, 误差不超过 0.7%。

二、计时安培 (电流) 反向技术 (双电势阶跃计时安培法)

在施加单步电势阶跃后, 可以继续施加新的阶跃, 通常是与第一步阶跃反方向的电势阶跃, 从而检测在第一步阶跃中生成的物种。这种方法也称为双电势阶跃计时安培 (电流) 法。

计时安培反向技术一般采用大幅度的双电势跃迁, 可用来研究反应产物物种。

也可以利用该工作曲线判断产物是否稳定: 对于反应产物 R 稳定的体系, 实验数据应和图中的工作曲线相吻合; 若产物不稳定, 以一定的速率分解, 则 $-i$ 要比预期的要小, 实验数据偏离工作曲线。

三、计时库仑 (电量) 法

电势阶跃计时库仑法仍然基于计时安培法, 只不过它记录大创不是电流, 而是记录电流

的积分, 即电量随时间的变化关系为积分关系, 有 $Q(t) = \int_0^t i(t) dt$ 。

计时库仑法与计时安培法相比, 具有更好的降低信号噪声影响的效果。

计时库仑法可以用来测定反应物的表面吸附量。

双电势阶跃计时库仑法可以用来研究产物的稳定性。

第八章 线性电势扫描安培法

一、线性电势扫描过程概述：控制电极电势以恒定的速率变化，即连续线性变化，同时测量通过电极的响应电流。

- **扫描速率 v** ：电极电势的变化率： $v = \left| \frac{dE}{dt} \right| = \text{const}(\text{常数})$
- 线性电势扫描法也是暂态法的一种， v 对暂态极化曲线的形状和数值影响较大，只有 v 足够慢时，才可得到稳态极化曲线。

(1) i - E 稳态极化曲线会出现“峰”：

峰前**过电势**对电流的影响起主导作用，峰后**反应物浓度**对电流的影响起主导作用。

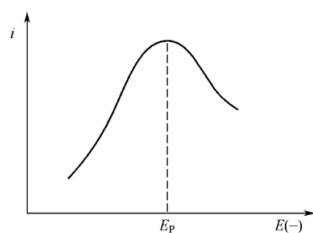
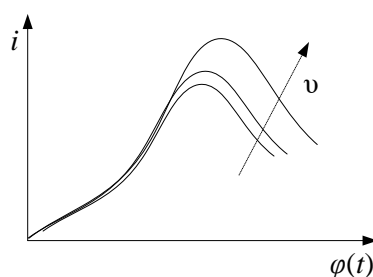


图 8-1-1 线性电势扫描伏安曲线

(2) 扫描速度对响应曲线的影响：扫描速度越快，峰值电流越大。



(3) 线性电势扫描伏安曲线与取样电流伏安曲线

相同点： 都是 i - E 关系曲线

不同点：

取样电流伏安曲线

在一系列不同幅值的电势阶跃后相同时刻采集电流数据。

对每个不同的 E ，极化时间是相同的。

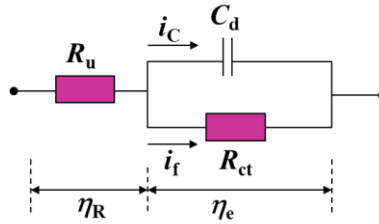
线性电势扫描伏安曲线

电势连续线性变化时的电流绘制成 i - E 关系曲线。

不同电势下采集电流数据前所持续的时间是不同的，电势、时间均在变化。

二、小幅度三角波电势扫描法

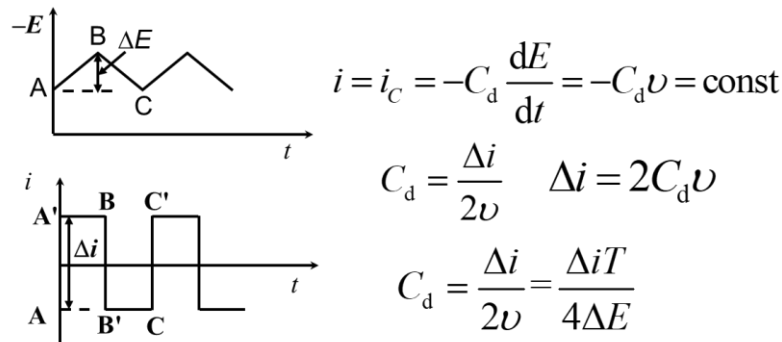
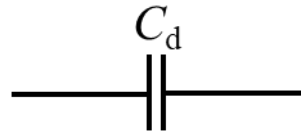
小幅度的三角波信号 ($|\Delta E| \leq 10\text{mV}$)，频率较高，单向极化时间很短，浓差极化忽略不计，电极处于电荷传递过程控制。在小幅度条件下，等效电路元件 R_{ct} , C_d 等可视为不变。



在这种情况下，可用控制电位暂态法测定电极体系的溶液电阻 R_u 、双电层电容 C_d 和反应电阻 R_{ct} ，进而可计算电极反应的交换电流密度。

1、电极处于理想极化状态，且溶液电阻可忽略

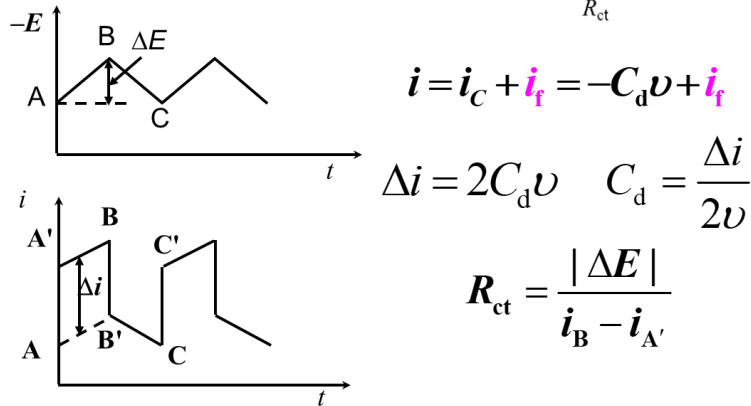
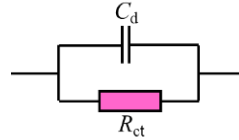
电极处于理想极化状态，且溶液电阻可忽略时，等效电路元件只有双层电容。



这是测定电化学超级电容器的电容值的常用方法。

2、电极上有电化学反应发生，且溶液电阻可忽略

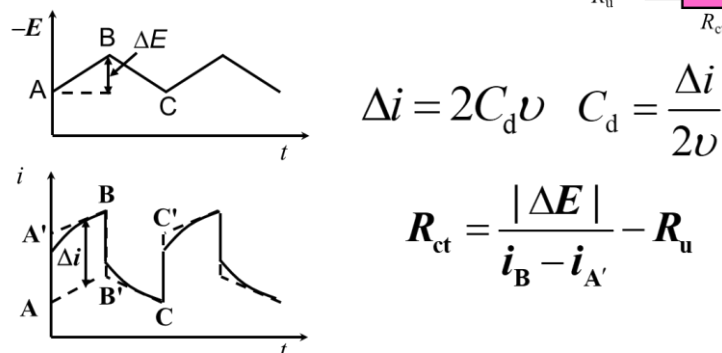
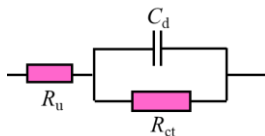
此时等效电路元件包括双层电容和极化电阻。



R_u 较小时，此方法误差较小； R_u 较大时，这样近似计算误差大。

3、电极上有电化学反应，且溶液电阻不可忽略

此时等效电路元件包括双层电容，极化电阻和欧姆电阻。



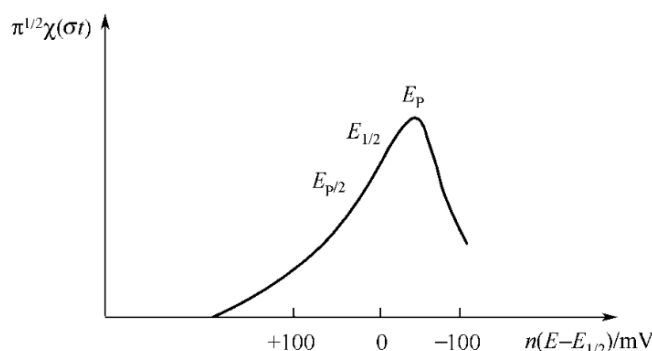
4、始用范围及注意事项：

- ① 小幅度三角波电势扫描法测量 C_d 时，适用于各种电极，平板电极和多孔电极。
- ② 测量 C_d 时，扫描速率大，小幅度，频率较高；测量 R_{ct} 时，扫描速率小，突出线性变化的法拉第电流部分。
- ③ 此法测量 C_d 时，可以有电化学反应发生， R_{ct} 不必趋向于 ∞ ；控制电势、电流阶跃法，都要求理想化电极，没有电化学反应发生，需要 $R_{ct} \rightarrow \infty$ 。
- ④ 溶液电阻 R_u 越小越好，最好能被补偿。

三、浓差极化存在时的单程线性电势扫描伏安法（电势扫描伏安法大幅度运用）

1、可逆体系

(1) 峰值电流和峰值电势



用无因次电流函数表示的理论线性电势扫描伏安曲线（25℃）

峰值电势：

$$E_P = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} \text{ 或 } E_P = E_{1/2} - \frac{28.5 \text{ mV}}{n} (25^\circ\text{C})$$

峰值电流：

$$i_P = 0.4463 n F A C_O^* D_O^{1/2} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2}$$

$$i_P = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_O^{1/2} v^{1/2} C_O^* (25^\circ\text{C})$$

半峰电位：

$$E_{P/2} = E_{1/2} + 1.09 \frac{RT}{nF} \text{ 或 } E_{P/2} = E_{1/2} + \frac{28.0 \text{ mV}}{n} (25^\circ\text{C})$$

对于可逆体系而言，峰值电位与半峰电位之间的差值也是确定的，不随扫描速率而变化，即

$$|E_P - E_{P/2}| = 2.20 \frac{RT}{nF}$$

$$|E_P - E_{P/2}| = \frac{56.5 \text{ mV}}{n} (25^\circ\text{C})$$

(2) 可逆电极体系伏安曲线的特点

- ① E_P 、 $E_{P/2}$ 均与扫描速率无关， $E_{1/2}$ 位于 E_P 和 $E_{P/2}$ 的正中间。
- ② 峰值电流 i_P 以及伏安曲线上任意一点的电流都正比于 $v^{1/2} C_O^*$ 。

2、完全不可逆体系

(1) 完全不可逆电极体系伏安曲线的特点

- ① 峰值电流 i_p 以及伏安曲线上任意一点的电流都正比于 $v^{1/2}c_0^*$ 。
- ② 完全不可逆体系的 i_p 低于可逆体系的 i_p 。
- ③ 完全不可逆体系的 $|E_p - E_{p/2}|$ 大于可逆体系的 $|E_p - E_{p/2}|$ 。

3、准可逆体系

准可逆体系的 i_p 、 $|E_p - E_{p/2}|$ 等，均大于可逆体系，小于不可逆体系。

4、可逆与不可逆的异同点

相同点：峰值电流 i_p 以及伏安曲线上任意一点的电流都正比于 $v^{1/2}c_0^*$ 。

不同点：

① i_p 不可逆 = 0.785 i_p 可逆 ($\alpha=0.5, n=1$)。故完全不可逆体系的 i_p 低于可逆体系的 i_p 。

② 完全不可逆体系的 $|E_p - E_{p/2}|$ 大于可逆体系的 $|E_p - E_{p/2}|$ 。

③ E_p 与 v 之间的关系：

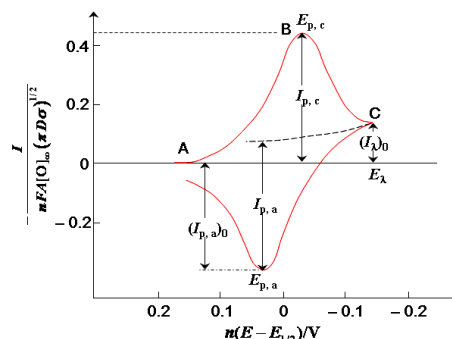
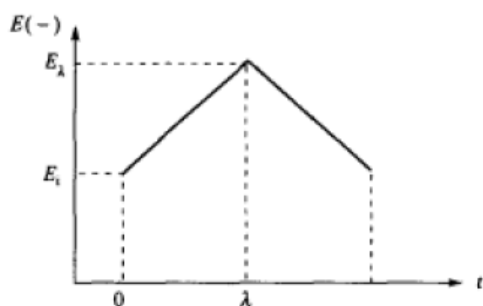
a. 可逆， E_p 与 v 无关；

b. 不可逆， E_p 与 v 有关。

这两条是判定反应是否可逆的有效方法。

四、循环伏安法

控制研究电极的电势以速率 v 从 E_i 开始向电势负方向扫描，到时间 $t=\lambda$ (相应电势为 E_λ) 时电势改变扫描方向，以相同的速率回扫至起始电势，然后电势再次换向，反复扫描，即采用的电势控制信号为连续三角波信号。



1、可逆体系

对于产物稳定的可逆体系，循环伏安曲线的重要特征：

$$|i_{Pa}| = |i_{Pc}|, \text{ 即 } \left| \frac{i_{Pa}}{i_{Pc}} \right| = 1$$

$$|\Delta E_p| = E_{Pa} - E_{Pc} \approx \frac{2.3RT}{nF} \text{ 或 } |\Delta E_p| = E_{Pa} - E_{Pc} \approx \frac{59}{n} \text{ mV} (25^\circ\text{C})$$

$|\Delta E_p|$ 与扫速 v ，换向电势 E_λ ，扩散系数 D 等参数无关，基本上保持为常数，并且不随扫速 v 的变化而变化。

2、准可逆体系

准可逆体系循环伏安曲线两组测量参数的特征为：

① $|i_{pa}| \neq |i_{pc}|$

② 准可逆体系的 $|\Delta E_p|$ 比可逆体系的大，即 $|\Delta E_p| = E_{pa} - E_{pc} > \frac{59}{n} \text{mV} (25^\circ\text{C})$ ，并且随着扫描 v 的增大而增大。

3、完全不可逆体系：循环伏安图上观察不到反向扫描的电流峰。

4、判断电极反应是否可逆和不可逆的依据

$|\Delta E_p|$ 值以及随扫描速度 v 的变化特征

$|\Delta E_p| \approx \frac{2.3RT}{nF}$ ，且不随 v 变化，说明反应可逆；

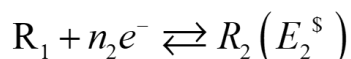
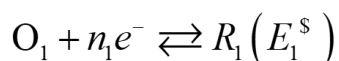
$|\Delta E_p| > \frac{2.3RT}{nF}$ ，且随 v 增大而增大，则为准（不）可逆反应；

$|\Delta E_p|$ 比 $\frac{2.3RT}{nF}$ 大的越多，反应的不可逆程度就越大。

五、多组分体系和多步骤电荷传递体系

① 对于对于平行的、独立的多组分电极反应，伏安曲线电流是各自单独的伏安曲线的加和；

② 对于两个连串的分步电荷传递反应体系，伏安曲线性质取决于两个反应的平衡电势差值的大小，如下图所示。其中仅（a）有两个峰。

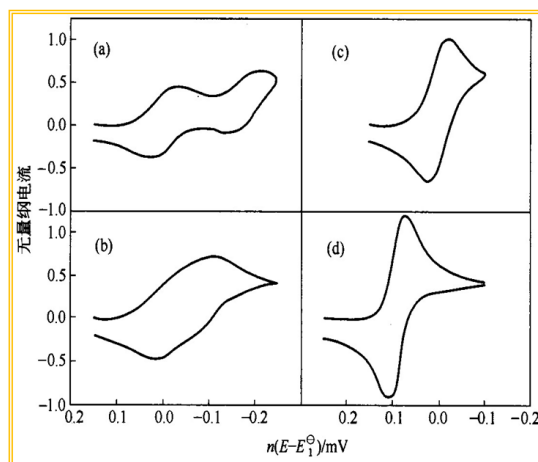


① E_2^s 比 E_1^s 负得多，循环伏安曲线如图(a)；

② $\Delta E^s = E_2^s - E_1^s$ 在 0~-100 mV 之间时，循环伏安曲线如图(b)；

③ $\Delta E^s = 0$ 时，循环伏安曲线如图(c)所示；

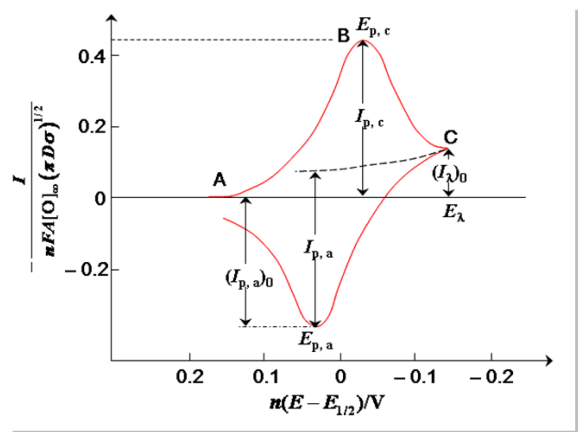
④ $\Delta E^s > 0$ 时，循环伏安曲线如图(d)所示，一个高、窄电流峰。



③ 根据峰值电势与扫描速度的关系可判断某个伏安曲线是准可逆电极体系还是多步骤连串反应的可逆电极体系。

六、线性电势扫描伏安法的应用

1、初步研究电极体系大电势范围可能发生的电化学反应



阴极电流峰——还原反应

阳极电流峰——氧化反应

电流峰电势范围——可能发生的电化学反应。

峰值电势范围与平衡电势差——反应发生的难易程度。

峰值电势差——可逆程度。

峰值电流——反应进行速度

2、判断电极过程的可逆性

可逆反应:

- E_p 不随扫速变化;
- 氧化还原对的峰电势差 $\Delta E_p \approx 59\text{mV}/n$ (25°C);
- $i_p \propto \nu^{1/2}$; $i_{pa}/i_{pc} = 1$ 。

准(不)可逆反应:

- E_p 随扫速加快向扫描方向移动;
- 氧化还原对的峰电势差 $\Delta E_p > 59\text{mV}/n$ (25°C); 峰差越大, 不可逆程度越高; 当逆向扫描不出现对应电流峰时, 为完全不可逆反应;
- $i_p \propto \nu^{1/2}$ 。

3、辨别吸附态与液相中反应物

组分来自吸附态:

- $\Delta E_p < 59\text{mV}/n$ (25°C);
- 吸附态完全可逆反应, $\Delta E_p = 0$, 准可逆反应, $\Delta E_p > 0$;
- $i_p \propto \nu$, 且伏安峰形比较对称。

组分来自液相:

- 会出现电流峰;

4、研究电活性物质的吸脱附过程

参加电化学反应的电活性物质 (反应物 R 和产物 O) 常常可以吸附在电极表面上, 线性电势扫描伏安法是研究电活性物质吸脱附过程的有效工具。

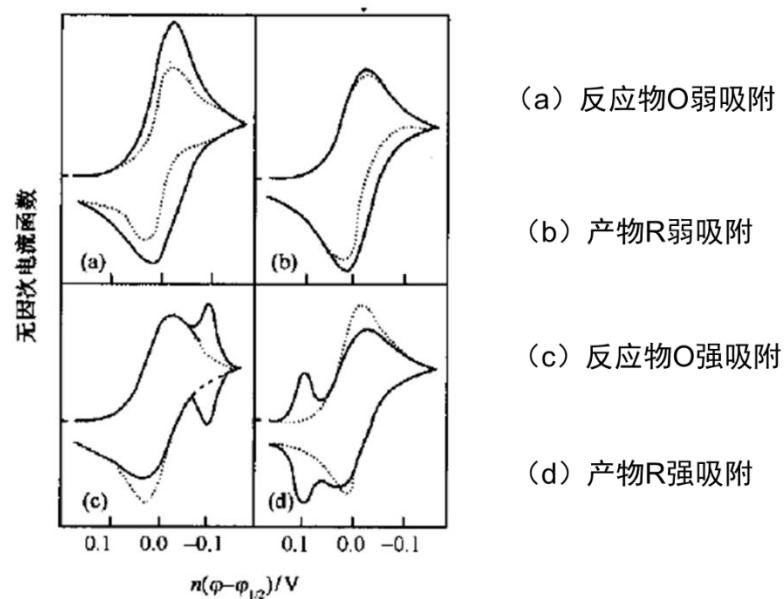


图 5-37 包含吸附过程的理论伏安曲线

(a) 反应物弱吸附；(b) 产物弱吸附；(c) 反应物强吸附；
(d) 产物强吸附。虚线为不存在吸附时的曲线。

第九章 脉冲伏安法

一、脉冲伏安法概述

- 1、脉冲伏安法(pulse voltammetry): 以电势阶跃技术为基础, 将阶跃或脉冲电势信号一步步地叠加到基础电势上, 使电势整体上向阴极或阳极方向推进, 并在每一步的确定时刻对电流响应信号进行采样。
- 2、目的: 消除充电电流的影响, 提高检测灵敏度。
- 3、分类: 极谱法(若在滴汞电极上)和伏安法(若在固体电极或静止电极上)。

二、断续极谱法<TP> (阶梯伏安法<SV>)

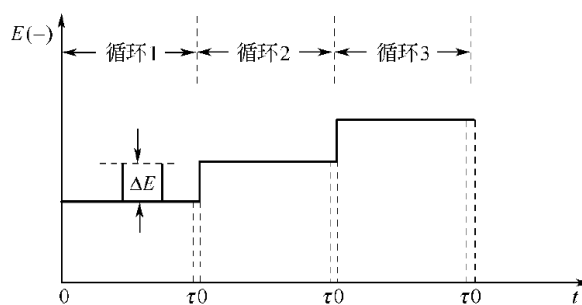


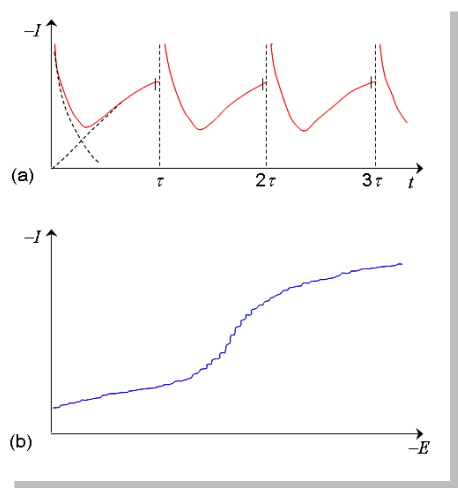
图 9-2-1 阶梯伏安法的电势波形

在每一阶跃结束前进行电流取样, 此时充电电流已基本衰减至零, 所测电流为 Faraday 电流。

1、断续极谱法:

此法的电势波由一系列电势阶跃组成, 每次改变的电势变化值恒定。

由于汞滴的落下消除了浓差极化, 伏安曲线上不会出现电流峰, 是一条具有极限扩散电流平台的 S 型曲线。



2、阶梯伏安法:

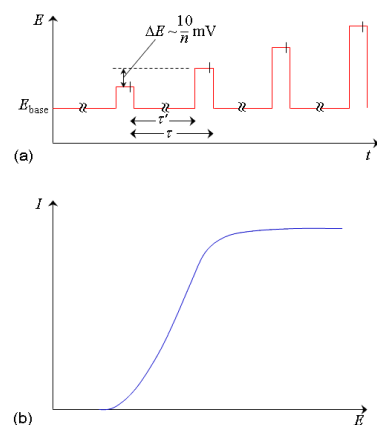
阶梯伏安曲线不是具有电流平台的 S 型曲线, 而是具有电流峰的峰形曲线。

三、常规脉冲伏安<NPV>（极谱<NPP>）法

双层充电电流与断续极谱法相同。

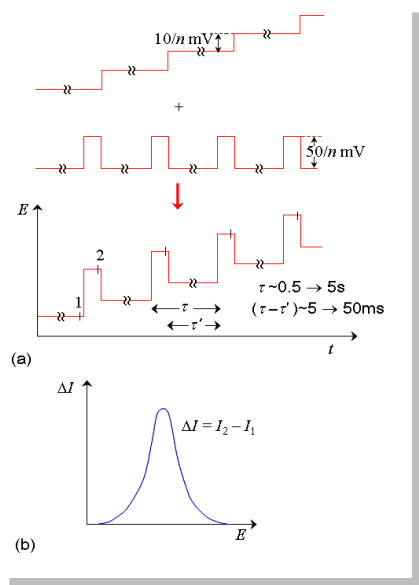
常规脉冲伏安法的检测限可以达到 $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

常规脉冲伏安法测得的伏安曲线与取样电流伏安法一样是具有极限扩散电流平台的 S 型曲线。



四、差分脉冲伏安<DPV>（极谱<DPP>）法

常用来检测溶液中离子浓度。

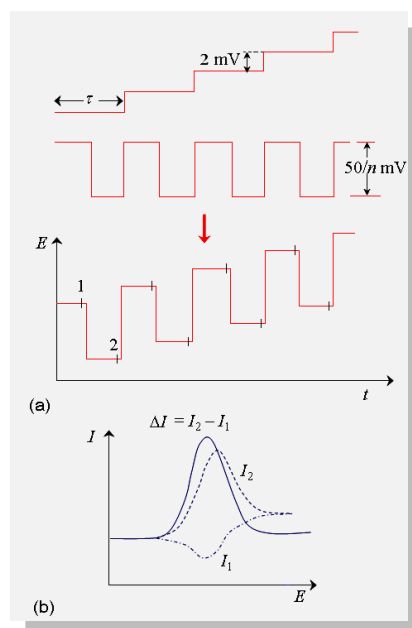


五、方波伏安法（SWV）

波形由叠加在阶梯上的方波组成，一个完整的方波周期对应于阶梯波形中的一个台阶的持续时间。

常用来检测溶液中离子浓度。

方波伏安法没有对应的极谱法。



第十章 交流阻抗法

一、交流阻抗法的基本知识。

1、正弦交流电的基本知识

阻抗 $Z = Z_{Re} - jZ_{Im}$ ， Z_{Re} 为阻抗的实部， Z_{Im} 为阻抗的虚部。

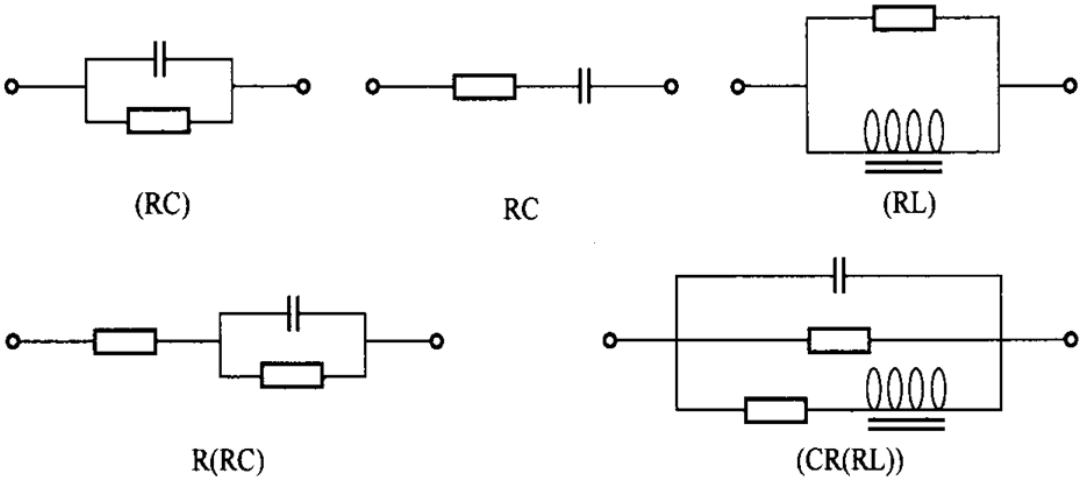
表 10-1-1 三种基本的电学元件的阻抗和导纳

元 件 名 称	符 号	参 数	阻 抗	导 纳
电 阻	R	R	R	$1/R$
电 容	C	C	$-j \frac{1}{\omega C}$ (容抗)	$j\omega C$
电 感	L	L	$j\omega L$ (感抗)	$-j \frac{1}{\omega L}$

- 串联电路的阻抗是各串联元件的阻抗之和；
- 并联电路的导纳是各并联元件的导纳之和。
- 复合元件的阻抗，其倒数即为这个复合元件的导纳。

2、电路描述码 (CDC)

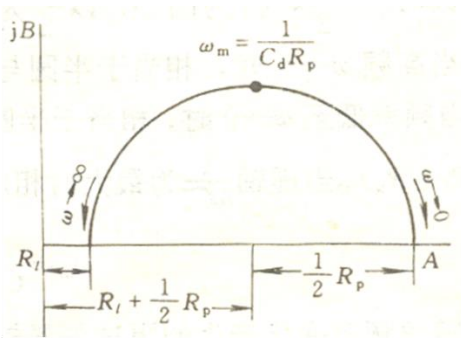
在偶数组数的括号 (包括没有括号的情况) 内，各个元件 或复合元件相互串联；在奇数组数的括号内，各个元件或 复合元件相互并联，如下图中的电路和电路描述码：



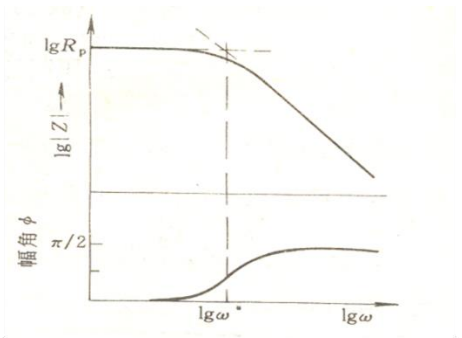
3、电化学阻抗谱的种类：

①阻抗复数平面图：以阻抗的实部为横轴、虚部为纵轴，描述阻抗随交流信号角频率/频率变化关系的复数平面图，图上每点表示某频率下阻抗矢量的值与相角。

②阻抗波特图：由两条曲线组成。一条描述阻抗的模随频率的变化关系，即 $\lg|Z| \sim \lg f$ 曲线，称为 bode 模图；另一条描述阻抗的相位角随频率的变化关系，即 $\phi \sim \lg f$ 曲线，称为 bode 相图。



Nyquist图



Bode图

3、小幅度交流阻抗法的特点

- 用对称的交变信号来极化电极，若信号频率足够高，则**不引起严重的浓差极化**。
- 这种方法常称为“**暂稳态法**”。“暂态”是指每半周期内有暂态过程的特点，“稳态”是指电极过程稳定的周期性的变化。
- 交流阻抗法**适于研究快速电极过程**，**双电层结构**，**吸附层及沉积层导电性等**，在金属腐蚀和电结晶等研究中也得到广泛应用。

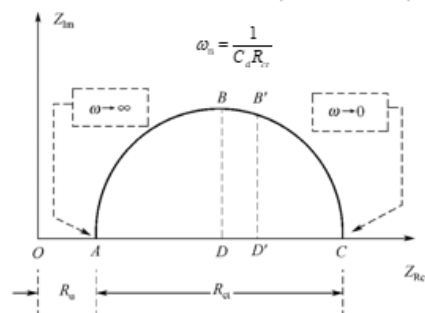
二、电化学极化下的交流阻抗（浓差极化可以忽略）

1、复数平面图法

将上两式两边平方并相加后，整理可得：

$$\left(Z_{\text{Re}} - R_u - \frac{R_{\text{ct}}}{2}\right)^2 + Z_{\text{Im}}^2 = \left(\frac{R_{\text{ct}}}{2}\right)^2$$

由式（10-2-14）可以看出，在复数平面图上， $(Z_{\text{Re}}, Z_{\text{Im}})$ 点的轨迹是一个圆。圆心的位置在实轴上，其坐标为 $\left(R_u + \frac{R_{\text{ct}}}{2}, 0\right)$ 。圆的半径为 $\frac{R_{\text{ct}}}{2}$ 。



电化学极化下的Nyquist图

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时

$$Z_{\text{Re}} = R_u + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{\text{ct}}^2} \rightarrow R_u, \text{ 即为 } A \text{ 点};$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时

$$Z_{\text{Re}} = R_u + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{\text{ct}}^2} \rightarrow R_u + R_{\text{ct}}, \text{ 即为 } C \text{ 点}$$

在顶点B处：

$$\text{横坐标为 } (Z_{\text{Re}})_B = R_u + \frac{R_{\text{ct}}}{1 + \omega_B^2 C_d^2 R_{\text{ct}}^2} = R_u + \frac{R_{\text{ct}}}{2}$$

$$\text{则 } \omega_B C_d R_{\text{ct}} = 1, \quad C_d = \frac{1}{\omega_B R_{\text{ct}}}$$

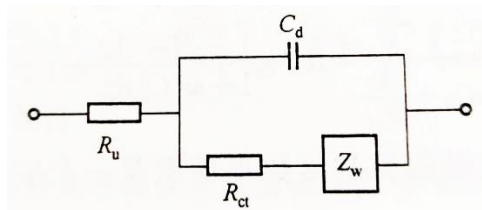
仅电化学控制下的复数平面图法的特点：

- ①由复数平面图的曲线形状是否为半圆，可直接判断电极过程是否为电化学控制步骤。
- ②若为电化学步骤控制，则可由复数平面图直接确定 R_u 、 R_{ct} 和 C_d 。
- ③图上每点表示某频率下阻抗矢量的值与相角。

三、浓差极化存在时的简单电极体系的电化学阻抗谱法

电化学极化和浓差极化同时存在的等效电路：

注：除交流阻抗法外，其他的暂态测量方法都不能使用等效电路的方法研究扩散传质过程。

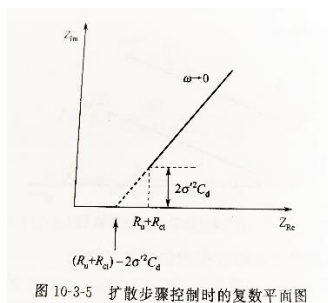


$$Z_f = Z_W = Z_{W0} + Z_{WR}$$

式中， Z_W 是半无限扩散阻抗，也称为韦伯（Warburg）阻抗。 Z_W 可看做由反应物扩散

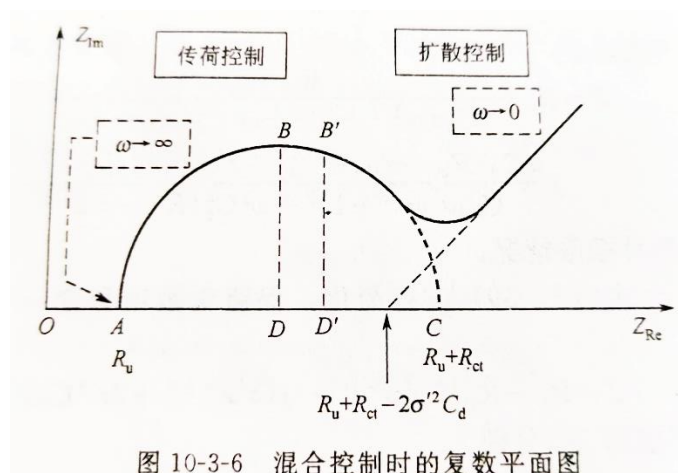
阻抗 Z_{WO} 和产物扩散阻抗 Z_{WR} 两项组成。

①当频率 ω 足够低时，复数平面图中为一条直线，说明此图即为半无限扩散步骤控制（仅浓差极化）下的阻抗复数平面图，阻抗的实部与虚部之间的线性相关性是半无限控制电极过程的特征。



②当频率 ω 足够高时，可忽略浓差极化，此时复数平面图是一个实轴以上的半圆，如前所述。

③对于准可逆电极体系，即混合控制的情况下，由于界面双电层通过电荷传递电阻充放电的弛豫过程和扩散弛豫过程快慢的差异，在频率范围足够宽时两过程的阻抗谱将出现在不同的频率区间，高频区出现传荷过程控制的特征阻抗半圆，低频区出现扩散控制的特征直线，如下图所示。

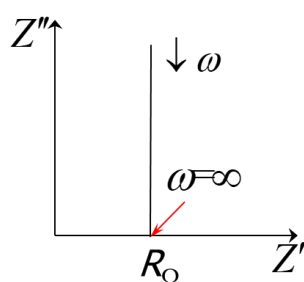


④理想极化电极阻抗的平面复数图

平面复数图：以电极阻抗的虚数部分对实数部分作图。

对理想极化电极，

$$\begin{array}{c} i_C \\ \rightarrow \end{array} \begin{array}{c} C_d \\ \parallel \\ \text{---} \end{array} \begin{array}{c} R_\Omega \\ \text{---} \end{array} \quad Z = Z' - jZ'' = R_\Omega - j \frac{1}{\omega C_d}$$



理想极化电极阻抗的平面复数图