

专家讲座

电化学基础(V)——电极过程动力学及电荷传递过程

贾志军, 马洪运, 吴旭冉, 廖斯达, 王保国
(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 电荷传递过程是电化学反应的本质。了解电荷传递过程有助于揭示电化学反应的内在规律, 实现电化学工业过程控制和电化学反应设计。本文通过回顾电极过程动力学理论的发展历程及数学表达式的演化过程, 阐述电化学反应中电荷传递过程的科学背景, 理解其中的科学思想, 相信对于促进现代电化学研究的发展具有启示意义。

关键词: 电化学; 电荷传递; 塔菲尔公式; 巴特勒-沃尔默公式; 量子力学机理

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2013.04.008

中图分类号: N 092

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2013) 04-402-08

Fundamentals of electrochemistry(V)—Electrochemical kinetic and charge-transfer process for electrochemical reaction

JIA Zhijun, MA Hongyun, WU Xuran, LIAO Sida, WANG Baoguo
(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The charge-transfer process is the basis of an electrochemical reaction. The knowledge about charge-transfer processes can help us to recognize to the inherent nature through the electrochemical reaction representation, and to achieve the control in the electrochemical industry and the electrochemical reaction design. In this paper, we reviewed the scientific background of electrochemical kinetic and development of the charge-transfer process, and rethought about their scientific idea. We believe that a historical review can be very helpful for our future research.

Key words: electrochemistry; charge transfer; Tafel equation; Butler-Volmer equation; quantum mechanism

从19世纪末到20世纪初, 在热力学基本原理牢固确立后, 用热力学方法研究电化学现象成为电化学研究的主流, 并取得了重大发展。但是, 由于电化学热力学的研究主要针对电极反应的平衡状态, 忽略了非平衡状态下的动力学研究, 极大地限制了电极过程动力学发展; 随着电化学理论研究的深入和电化学合成技术的发展, 非平衡状态下电极

反应的动力学研究不仅是对电化学理论的丰富, 也对提高电化学工业效能具有重要意义。

1 认识电化学电荷传递过程的科学背景

认识电化学电荷传递过程, 首先要对电荷本质有清晰的认识。著名电化学专家, 超级电容器之父——B.E.康维教授对此曾作出如下评述: “It could be said, therefore, that until the basic nature of electricity was recognized, the electrochemistry of charge-transfer processes could not be understood and taken further”。

1.1 对电的认识

人类对电的认识是从静电现象开始的。公元前

收稿日期: 2013-05-07; 修改稿日期: 2013-06-01。

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室 2011 年自主课题立项, 国家自然科学基金项目 (21076112, 21276134)。

第一作者: 贾志军 (1983—), 男, 博士后, 研究方向为化学电源设计及新型电极材料制备, E-mail: jiazhijunwin@163.com; 通讯联系人: 王保国, E-mail: bgwang@tsinghua.edu.cn。

6 世纪，希腊哲学家泰勒斯发现并记载了摩擦过的琥珀能够吸引轻小物体的现象，并称琥珀具有“琥珀之力”，这是人类关于电的最早记录^[1]。1733 年法国物理学家杜菲在对静电的研究过程中发现，静电具有同种电荷相排斥、异种电荷相吸引的性质，使人类认识到自然界中存在两种电荷；美国科学家富兰克林进一步把这两种电荷定义为：“正电”和“负电”，并对它们做出明确定义：摩擦琥珀时，电从琥珀流出使它带负电；摩擦玻璃时，电流入玻璃，使它带正电；两者接触时，电从正流向负，直到中性平衡^[2]。

我国早在西汉年间，《春秋纬》中就记载有玳瑁可以吸引轻小物体的文章。东汉唯物主义思想家王充在其著作《论衡——乱龙篇》中所提到的“顿牟掇芥”等问题，也是说摩擦玳瑁能吸引轻小物体，并试图利用“气性同异”的观点解释其物质原因^[3]。

直到 1780 年，意大利外科医生伽伐尼（Luigi Galvani）发现当手术刀触及悬挂在金属挂钩上的青蛙腿时，蛙腿会剧烈抽动，并指出动物体内存在着一种与“自然”形式或“人工”形式（静电）都不同的“动物电”，人类由此开始了生物电动现象的研究，这也是人类历史上首次明确提出动电——“电流”的概念^[4]。1799 年，伏打在重复验证伽伐尼实验的基础上，利用锌片和铜片夹以盐水浸过的纸片组成了第一个伏打电堆，使人类能够获得比较稳定的电流源。利用伏打电堆，1807 年，英国化学家戴维爵士对熔融苛性钾进行了电解，并最终发现了金属钾，随后又相继发现了钠、钙、锶和钡等碱性金属。通过戴维的研究，人们已经认识到在电和化学反应之间存在着紧密的联系。但是直到法拉第电解定律的确立，人们才真正认识到电流与化学反应之间的定量关系：“The chemical power of a current of electricity is in direct proportion to the absolute quantity of electricity which passes”和“Electro-chemical equivalents coincide, and are the same, with ordinary chemical equivalents”^[5]。法拉第的电解定律第一次阐明了电化学反应的本质。

法拉第对其电解定律有一个重要评论：“The harmony which this theory of the definite evolution and the equivalent definite action of electricity introduces into the associated theories of definite proportions and electro-chemical affinity, is very great. According to it, the equivalent weights of bodies are

simply those quantities of them which contain equal quantities of electricity, or have naturally equal electric powers; it being the electricity which determines the equivalent number, because it determines the combining force. Or, if we adopt the atomic theory or phraseology, then the atoms of bodies which are equivalents to each other in their ordinary chemical action have equal quantities of electricity naturally associated with them”^[5]。通过这则评论可以发现，法拉第已经触及到了电的原子特性，即电子的概念，但是当时他仍然倾向于认为电是一种流体。电的原子性始终没有被明确阐述，直到亥姆霍兹于 1881 年在纪念法拉第的演讲中才首次提出，并且于 1891 年由英国物理学家斯通尼命名为“电子”，被认为是一个电的基本单位的名称，并不具有特殊的物理意义^[5]。1897 年，汤姆逊在对阴极射线的研究中发现了一种新的带负电的物质粒子，并对这种物质粒子的荷电量与质量比进行了测量，使得人类首次实验证实了一种“基本粒子”的存在，后来被称为电子。

1.2 对电离和离子的认识

电化学反应通常都是在电解质溶液中完成，要深入了解电化学反应的传荷过程需要对电解质的电离和离子有深刻的认识。

关于离子的概念，最早于 1805 年由德国化学家格罗特斯提出，他在解释水的电解机理时提出：在电流作用下，水分子变为带负电的氧原子和带正电的氢原子，带负电的氧原子与正极接触，电荷被中和，变成氧气析出；带正电的氢原子与负极接触，生成氢气^[6]。1834 年，法拉第在论文“关于电的实验研究”中的提法更为明确，他认为在电解时，溶液中电流是由带电荷的分解物传输的，他把电解前未分解的物质叫做电解质，传输电流的分解产物叫做离子，带正电并向阴极移动的离子称为阳离子；带负电并向阳极移动的离子称为阴离子^[5]。1857 年，德国物理学家克劳胥指出格罗特斯和法拉第的观点并不正确，因为假如“离子是在电流的作用下产生的”，则在电解时就会有一部分电流被用来分解电解质，因此欧姆定律对溶液将不再适用，而事实并非如此^[7]。

1882 年，阿累尼乌斯开始溶液导电性的研究，发现氨的水溶液是导体，并且溶液越稀导电性越好，认为溶液稀释时，水增大了溶液的导电性^[7]。1883

年6月,阿累尼乌斯在其博士论文“电解质的导电性研究”中独创性地提出电解质在溶液中自动离解成离子的观点,但对其内在机理仍缺乏足够的认识。

1887年,范特霍夫在其经典著作《气体与稀溶液系统中的化学平衡》中对渗透压公式进行了修正:

$$\pi V = iRT \quad (i > 1) \quad (1)$$

式中, π 为渗透压, V 为摩尔体积, R 为气体常数, T 为绝对温度, i 为范特霍夫常数, 其中 i 随溶质而变, 并随稀释度的增加而增加, 但范特霍夫并没有对其原因进行深入研究, 甚至都没有明确提出 i 的真正含义。

当阿累尼乌斯读到范特霍夫的著作时, 凭借其敏锐的科学思维, 对范特霍夫的渗透压公式中 $i > 1$ 做出了详尽的理论分析: 公式之所以要乘以 i 才与实际相符, 是因为分子离解成离子, 使溶液中的溶质粒子数增多的缘故。他用电导率和冰点下降两种方法计算离解度, 得出相同的结果, 不仅深刻解释了范特霍夫的气体定律, 也证明了自己电离理论的正确性。同年8月, 阿累尼乌斯以更加完善的形式在世界权威刊物《物理化学杂志》创刊号上发表了“关于溶质在水中的离解”, 引述丰富的事实论证了电离学说的基本观点, 用科学而精确的术语“离解”、“离解度”等代替了“活化”、“活化系数”, 还以 $i = 1 + (k-1)\alpha$ 将范特霍夫常数 i 和离解度 α 相联系, 使电离理论定量化, 由此而计算出的 i 值与渗透压实验和凝固点降低实验得到的 i 值完全一致, 此文的发表标志着电离学说的正式确立^[6-7]。1888年, 奥斯特瓦尔德著名的稀释定律进一步丰富了电离学说, 在其专著《分析化学的科学》中以离子学说解释了各种反应, 奠定了电离学说在分析化学中重要地位^[6-7]。

电离理论在创立的初期没有得到普遍的接受, 究其原因在于: 没有考虑到离子之间、离子与溶液之间的相互作用; 忽略了离子本身的结构和离子水化作用, 溶剂化程度、溶剂化能力等对离子间互相作用的影响; 也忽略了离子间静电作用与介质介电常数的关系^[6-7]。随着人们对化学本质认识的不断深入, 休克尔和德拜等又提出了强电解质溶液互吸理论和离子水化理论对电离理论进行了发展^[6-7], 在一

定程度上合理的解释了上述问题。虽然, 目前的溶液电离理论还不完善, 但是为深入认识电化学反应及其传荷过程提供了概念和认识基础。

2 电化学电荷传递过程认识的发展

2.1 塔菲尔公式的建立

1905年, 塔菲尔发表了题为“Über die polarization bei kathodischer wasserstoff-entwicklung”(关于氢气阴极析出过程的极化研究)的文章, 在文章中首次提出了著名的 Tafel 公式, 即

$$\varepsilon = a + b \lg J \quad (2)$$

式中, ε 为过电势, J 为电流密度, a 和 b 为常数, 其中 b 被称为塔菲尔斜率。通过对氢气的阴极析出过程的研究, 塔菲尔利用上述经验公式第一次对电极动力学过程给出了定量的描述^[8-9]。

塔菲尔是一个有机化学家, 当时他的主要研究集中在通过碳水化合物还原实现有机物的合成以及有机物的改性, 包括己糖, 杂环化合物等。事实上, 塔菲尔在电化学领域的工作, 也是为了利用电化学的方法合成有机物。在研究过程中, 塔菲尔发现一些化合物很难利用传统的同质反应合成, 需要突破传统, 另辟蹊径, 寻求新的合成方法。塔菲尔对电化学阴极还原制备有机物进行了初步尝试, 通过实验发现, 对于一些利用传统化学方法不能还原的有机物通过电化学的方法成功的实现了还原。塔菲尔利用电化学方法合成马钱子碱的工作具有深远的意义, 他关于马钱子碱的电化学还原文章是他第一篇关于电化学的文章。在这篇文章中, 他认为在马钱子碱中的两个氧原子都能够被还原, 而这种情况其他非电化学的方法不能实现。在随后的一些文章中, 他也尝试了利用电化学还原的方法还原了一些其他有机物。在研究过程中, 塔菲尔发现如果金属电极的析氢过电势较低, 析氢反应就容易发生, 而有机物的还原反应就会受到抑制。为了寻求更加有效的电极材料, 塔菲尔对 Pt、Ni、Cu、Au、Bi 和 Sn 等金属电极的析氢反应进行了系统地研究, 得出如图1所示的在不同金属电极上电流与电势的关系^[8-9]。令人奇怪的是, 虽然塔菲尔利用如图1所示的数据提出了著名的塔菲尔公式, 发现了电位与电流对数的线性关系, 而在原始发表的文献中却利

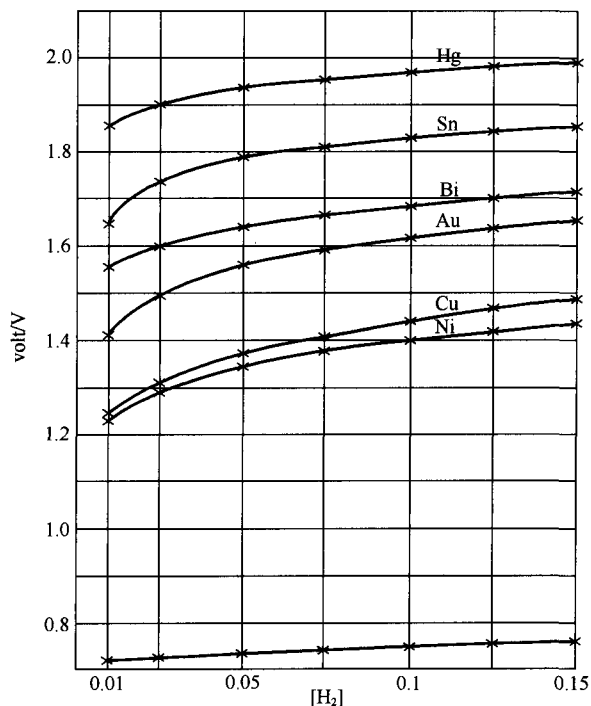


图1 描述不同金属电极在 2 mol/L 硫酸溶液中氢气析出的原始塔菲尔图^[8]

Fig.1 The original "Tafel plots" describing the evolution of hydrogen on various metal cathodes in 2 mol/L sulphuric acid^[8]

用电位与电流对此过程进行了描述。

虽然塔菲尔提出了电位与电流对数的线性关系方程,但是他并没有完全清楚这一发现的重要意义,也没有明白公式本身的内在机理。实际上,塔菲尔斜率包含了电荷转移系数和参与电极反应的电子个数的信息,显然塔菲尔在当时并没有意识到方程在这一方面的信息,因此过电位随电流密度对数增长关系的理论重要性直到 20 世纪初活化能概念的提出之后才逐渐被人们所认识。

2.2 巴特勒-沃尔默方程的建立

对电极动力学中过电势随电流密度对数的线性变化一直都缺少深入的理解,直到塔菲尔经验公式发表 20 年后,通过巴特勒在 1924 年和沃尔默在 1930 年各自独立的工作才对这一公式有了比较完整的认识^[10]。

在巴特勒的对能斯特方程的动力学基础和可逆氢电极及析氢过电势^[11]研究工作的启示下,对于电化学反应



沃尔默等建立了如式(4)所示的电化学反应速率方程

$$I = nF[\vec{k} c_R \exp(\alpha_A EF/RT) - \overleftarrow{k} c_O \exp(-\alpha_C EF/RT)] \quad (4)$$

式中, \vec{k} 和 \overleftarrow{k} 为正向和反向电化学反应速率常数, n 为电荷数, F 为法拉第常数, R 为理想气体常数, c_R 和 c_O 为还原产物和氧化产物的浓度, E 为过电势, T 为绝对温度, α_A 和 α_C 为电荷传递系数,表示电极电势对阳极和阴极反应活化能的影响程度^[12-13]。

当过电势为零时,电极反应的阳极电流密度与阴极电流密度代数值相等,方向相反,电化学反应的净电流密度为零,即

$$I_0 = nF \overleftarrow{k} c_R \exp(\alpha_A E_c F/RT) = -\vec{k} c_O \exp(-\alpha_C E_c F/RT) \quad (5)$$

式中, I_0 为交换电流密度,其大小除受温度影响外,还与电极反应的性质密切相关,并与电极材料和反应物质的浓度有关。

$$\eta = E - E_c \quad (6)$$

将式(5)和式(6)代入式(4)可得

$$I = I_0 [\exp(\alpha_A \eta F/RT) - \exp(-\alpha_C \eta F/RT)] \quad (7)$$

式(7)被称为巴特勒-沃尔默方程。通过式(7)可知,电化学反应过程中只有部分电能能够引起电极电位的变化,并且过电势是电化学反应速率的调节器,通过控制过电势的大小可以实现电化学反应速率的几个数量级的变化。

在研究过程中,沃尔默等发现电化学反应的净电流等于电极过程中阳极电流和阴极电流之和。当阴极过电势较大,还原电流密度增大的同时,氧化电流密度减小,从而使还原电流密度迅速远远大于氧化电流密度,此时式(7)中的第一项可以忽略不计,可以简化为

$$-I = -\vec{I} = I_0 \exp(-\alpha_C \eta F/RT) \quad (8)$$

式(8)的适用条件是过电势大于 52 mV,当过电势大于 52 mV 时电流密度随过电势增大成指数增大,并且当过电势一定时,电流密度与交换电流密度成正比。通过对数转换,式(8)可以转换为

$$\lg(-I) = \lg I_0 - \alpha_C \eta F/2.3RT \quad (9)$$

式(9)即为阴极塔菲尔公式。同样,当阳极过电势大于 52 mV,阳极电流密度会远大于阴极电流密度,可以推导出阳极塔菲尔公式,即

$$\lg I = \lg I_0 + \alpha_A \eta F / 2.3 RT \quad (10)$$

利用阴阳极塔菲尔公式和电流对数与过电势图(图2)可以计算电极过程的一些重要参数,如交换电流密度、电荷传递系数等。

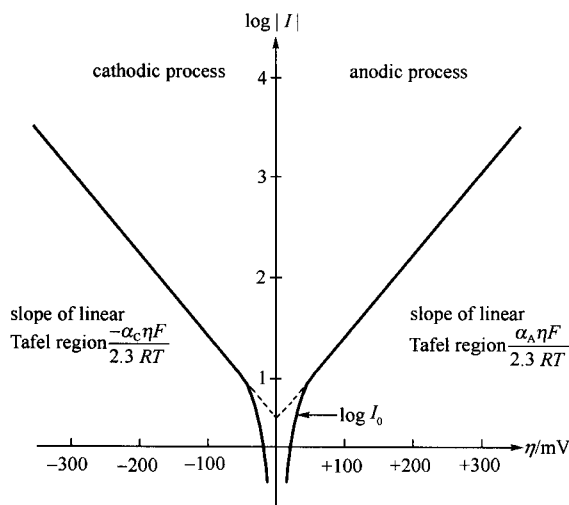


图2 利用塔菲尔公式求解交换电流密度和电荷传递系数^[14]

Fig.2 Experimental determination of I_0 and charge transfer coefficient using the Tafel equations^[14]

当过电势小于 10 mV 时,通过对数展开和高阶项的忽略不计,并且在 $\alpha_A = \alpha_C = 0.5$ 的情况下,巴特勒-沃尔默方程可以简化为

$$I = I_0 (nF/RT)\eta \quad (11)$$

该公式的适用范围是 $0 \text{ mV} < \eta < 10 \text{ mV}$,由式(11)可以看出,在此区间,电流密度与过电势成线性关系。

2.3 巴特勒-沃尔默公式的热力学解析

虽然巴特勒-沃尔默公式对电极反应的电流密度与过电势的关系给出了详细的阐述,但是却没有从分子水平对电极反应是怎么产生的进行分析。电化学反应是一种在电场作用下的异质反应,对于这样一种异质反应,过渡态理论能够帮助理解电极过程动力学的一些控制因素。过渡态理论的基本假设:反应速率是由活化能垒决定的。反应速率常数可以用式(12)表示,即

$$k = Z \exp\left(-\frac{\Delta G_{\ddagger}}{RT}\right) \quad (12)$$

式中, Z 为频率因子, ΔG_{\ddagger} 为活化能。在电极反应过程中,电荷传递的真正动力来源于电极与溶液之间的电势差, $\phi_m - \phi_s$, 并且这一电压降发生在电极-电解液界面处的分子尺度内。

图3为电极反应 $O \rightarrow R$ 在不同过电势下的初始和终态的自由能曲线。由于电极反应中的反应物、产物以及电子都是带电的,所以过电势和电极与溶液之间的电势差 $\phi_m - \phi_s$ 具有内在的联系,它们在各自相中电势决定了它们的自由能。在初始状态下,总的自由能 G_O 是反应物 O 与电子 e 的自由能之和,即

$$G_O = G'_O + z_O F \phi_s - n F \phi_m \quad (13)$$

其中, G'_O 为氧化态 O 的化学能, z_O 为 O 随带的电荷数。

终态时,由于只与还原态的物质 R 相关,所以总的自由能 G_R 可以由式(14)表述,即

$$G_R = G'_R + z_R F \phi_s \quad (14)$$

如果过电势足够负,就可以抵消电极与溶液之间的电势差 $\phi_m - \phi_s$ 的作用。假设只有在电极界面的溶液一侧发生电势的变化,那么溶液电势 ϕ_s 会变得更正。通常认为如果氧化态物质 O 和还原态物质 R 都带有正电荷,那么溶液电势 ϕ_s 的变化会引起氧化态物质 O 和还原态物质 R 的不稳定。如图3所示,由于氧化态物质 O 携带的正电荷更多,所以 O 不稳定的趋势会更大。

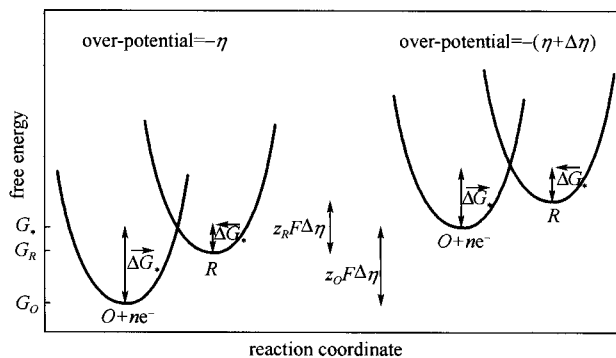


图3 两种过电势下 n 电子转移电极反应过程中的自由能曲线^[14]

Fig.3 Free-energy curves for the initial state ($O+ne^-$) and the final state (R) of a simple ne^- transfer reaction at two over-potentials^[14]

Note: (1) the additional over-potential $-\Delta\eta$ destabilizes both O and R if both are positively charged (O is more positively charged and is destabilized to a greater extent);

(2) ΔG^\ddagger decreases by less than $nF\Delta\eta$, in fact $\alpha_c nF\Delta\eta$. This diagram is drawn for the reduction of a trivalent to a divalent ion, e.g. $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$.

对于电极反应 $O \rightarrow R$ 而言, 它的正向反应的活化能为

$$\vec{G} = \text{const} + \alpha_c n F (\phi_m - \phi_s) \quad (15)$$

电荷传递系数 α_c 表示只有部分过电势能够引起电极反应速率的变化。通过电流密度与化学反应速率的关系可以得到

$$-\vec{I} = n F Z c_0 \exp \left[-\frac{\text{const} + \alpha_c n F (\phi_m - \phi_s)}{RT} \right] \quad (16)$$

式(16)与塔菲尔公式具有相同的形式, 是塔菲尔公式的势能表达形式。同理可以计算逆向反应的电流和电极与溶液之间的电势差 $\phi_m - \phi_s$ 的关系。经整合, 外电流可以由以下公式进行表述:

$$I = n F Z c_0 \exp \left[-\frac{\text{const} + \alpha_c n F (\phi_m - \phi_s)}{RT} \right] - n F Z c_R \exp \left[\frac{\text{const} + \alpha_A n F (\phi_m - \phi_s)}{RT} \right] \quad (17)$$

式(17)为巴特勒-沃尔默公式的势能表达形式。

3 对电化学电荷传递过程量子力学认识

电极过程动力学的量子力学理论最早由格尼于1931年提出, 该理论涉及到电子从金属中的束缚态穿过电极-溶液界面到达溶液中离子的隧道效应, 但是在其后的30年左右并没有得到电化学家的多少关注^[15]。

格尼关于电极上隧道效应的开拓性工作曾受到鲍登和里迪尔工作的促进, 因为后者在1928年曾发表了证明电流对过电势的指数关系广泛的一系列数据^[16]。格尼把奥利芬特和穆恩关于电极上气态离子的中和作用作为他的起始观点。这些人曾研究了电子从电极到离子的隧道效应。考虑到电极过程中没有辐射, 格尼假定处于电极-溶液界面上, 在势垒的左边和右边的电子的能量是相同的, 亦即, 施主态的电子(如在电极: 金属中的电子)的能量同受主(如氢原子)中的电子的能量是相等的。格尼利用隧道效应阐述电荷传递过程, 并且提出了同 $\iint n(E, V) N(E, x) P_T(E, x) dE dx$ 成正比形式的电流密度公式, 式中第一项是在电极电位 V 下金属中具有能量 E 的电子数。该项可用

电极中电子的态密度 $\rho(E)$ 和费米分布 $F(E, V)$ 的乘积给出, 即

$$n(E, V) = \rho(E) F(E, V) = B(E + \rho_0 V)^{1/2} \{1 + \exp[(E + e_0 V - E_f)/kT]\}^{-1} \quad (18)$$

式中, E_f 是金属费米能级上 E 的值, 并在给定的温度下是个常数; $N(E, x)$ 是在距离电极 x 处具有电子能量 E 的受主离子数; $P_T(E, x)$ 是在距离电极 x 处, 能量为 E 的电子的隧道效应概率。

利用在亥姆霍兹外层上固定距离处的受主离子数和公式(18), 可写成电流密度与 $\int_0^{E_0} A(E + e_0 V)^{1/2} \{1 + \exp[(E + e_0 V - E_f)/kT]\}^{-1} N(E_0) \times \exp[-\beta(E - E_0)/kT] \exp\{-\frac{2\pi l}{h} [2m(U_m - E)]^{1/2}\} dE$

成正比的电流密度公式, 式中, U_m 是对应于势垒极大值的电子能量, 而 A 是常数。

但是, 由于格尼在其理论中假设在界面上不存在离子或原子同金属间的相互作用, 这使得计算出来的活化能非常高, 而且看起来这种与实验的偏差使该理论丧失价值, 成为建立初期少有电化学家关注的原因。

随着量子力学理论的发展和电极过程动力学研究的深入, 巴特勒、克里斯托弗、博克利斯、马修斯等一大批学者对格尼理论进行了改进和发展, 提出了电催化理论、质子转移的连续介质理论、质子转移的克里斯托弗振子模型等新理论和新认识, 以能够更加深入地认识电荷传递过程, 详细内容可参阅相关文献^[15-18]。

4 电极过程动力学方程的应用

4.1 塔菲尔公式在金属腐蚀与防护中的应用

当一个金属电极处于腐蚀介质中并达到稳定状态时, 其电极电位为腐蚀电位 E_{corr} , 金属以自腐蚀电流密度 i_{corr} 的速度进行均匀腐蚀(活化控制)。当外加电流流过该金属电极时, 其电极电位将偏离原有的自腐蚀电位 E_{corr} , 这种现象称为“腐蚀体系的极化”。

实际腐蚀体系(或腐蚀金属电极)至少包含金属的单电极反应和去极化剂的单电极反应, 如图4所示。

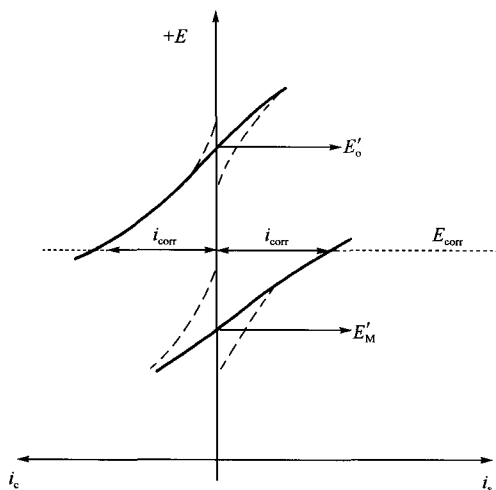


图4 金属单电极反应与去极化剂单电极反应的示意图^[19]

Fig. 4 Schematic diagram of the electrochemical reaction in a metal electrode^[19]

去极化剂单电极的阴极反应

$$i_c = i_c^0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_o n F}{RT} \eta_{co}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha_o) n F}{RT} \eta_{ao}\right) \right] \quad (19)$$

金属单电极反应的阳极反应

$$i_a = i_a^0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha_M) n F}{RT} \eta_{aM}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_M n F}{RT} \eta_{cM}\right) \right] \quad (20)$$

在强极化情况下

$$\Delta E_a = E - E_{corr} = -\beta_a \ln i_{corr} + \beta_a \ln i_A = -b_a \lg i_{corr} + b_a \lg i_A \quad (21)$$

$$\Delta E_c = E_{corr} - E = \beta_c \ln i_{corr} - \beta_c \ln i_c = b_c \lg i_{corr} - b_c \lg i_c \quad (22)$$

$$\Delta E = \alpha + b \lg i \quad (23)$$

满足塔菲尔关系,因此在金属电极的测试过程中,可以监测电流密度与电极电位的关系,如图5所示。

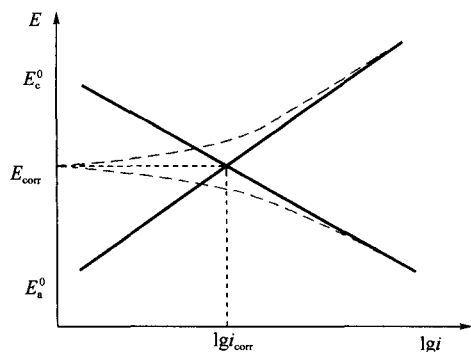


图5 利用塔菲尔公式求解自腐蚀电流密度的示意图^[19]

Fig. 5 Schematic diagram of how to get the corrosion current density by Tafel equation^[19]

在图中选取塔菲尔直线区,利用外延法求解自腐蚀电流密度和平衡电位。通过比较自腐蚀电流密度和平衡电位可以判断金属材料的腐蚀倾向性以及各种腐蚀防护技术的效果。

4.2 巴特勒-沃尔默方程在催化剂活性评价中的应用

动电位极化法是评价电极反应活性(电极材料、催化剂等)的重要手段。在电化学反应过程中,在表观上反应通过界面的电流密度与极化过电位可以用巴特勒-沃尔默公式描述。利用巴特勒-沃尔默公式对所测极化曲线的拟合可以求解对应的电极反应的交换电流密度和电荷传递系数,作为评价电极反应活性的重要参数。图6为中温燃料电池用锆掺杂钴酸钐(SSC)在 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (LSGMC5)电解质中氧气环境和不同温度下的极化曲线,利用巴特勒-沃尔默公式对其进行拟合,拟合结果见表1^[20]。

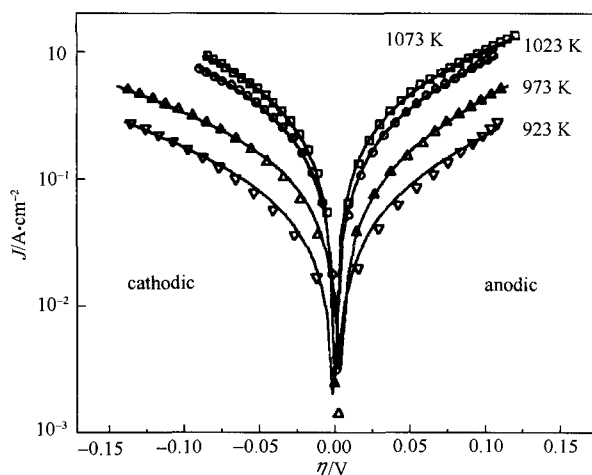


图6 SSC-LSGMC5在氧气中不同温度下极化曲线及其模拟曲线^[20]

Fig. 6 Polarization curves and its simulated curves of SSC-LSGMC5 in oxygen at various temperature^[20]

表1 SSC-LSGMC5在氧气中不同温度下的交换电流密度与电荷传递系数

Table 1 Exchange current densities and charge transfer coefficient of SSC-LSGMC5 at various temperature in oxygen

Index	T/K			
	1073	1023	973	923
α_A	0.90	1.0	1.1	1.2
α_C	1.0	1.0	0.80	1.0
$i_0/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	0.450	0.320	0.135	0.055

表1的结果显示,在SSC-LSGMC5体系中氧还原反应的阴、阳极电荷转移系数与1接近,交换电流密度随温度的降低而减小,电化学反应活性降低。通过不同条件下的拟合结果,可以评价电极材料或催化剂的优劣和最优工作条件的选择。

5 结 语

纵观电极过程动力学和电荷转移过程的发展,足以发现一条认识世界的普适性思路。从塔菲尔公式到巴特勒-沃尔默公式,从动力学到热力学、再到量子力学的分析,体现了人们对电极过程动力学和电荷传递过程由经验到理论,由宏观到微观,由现象到本质的认识过程。通过电极过程动力学和电荷传递的认识过程,认识到科学从来都不是单行线,通过学科的交叉,发现问题、研究问题、解决问题,是科学创新的必由之路。回顾对电极过程不断深入的认识和不同角度的理解,对于指导未来电化学的研究具有重要的启示意义。

参 考 文 献

- [1] http://www.pep.com.cn/czwl/jszx/tbjx/tb8s/tb8s5/jc5/201008/t20100824_717292.htm.
- [2] <http://www.docin.com/p-139952780.html>.
- [3] Dai Nianzu (戴念祖). The recognition development of electricity in ancient China[J]. *History of Physics*, 1976, 5: 280-284.
- [4] Ma Hongyun (马洪运), Jia Zhijun (贾志军), Wu Xuran (吴旭冉), Liao Sida (廖斯达), Wang Baoguo (王保国). Mass conservation and Faraday's law—One of fundamental theories of electrochemistry (I) [J]. *Energy Storage Science and Technology* (储能科学与技术), 2012, 1 (2): 139-143.
- [5] Conway B E. Historical Development of the Understanding of Charge-Transfer Process in Electrochemistry[M]. *Electrochemistry Past and Present*, American Chemical Society, 1989.
- [6] Lu Yunwen (卢运雯). The introduction of the solution electrolysis theory[J]. *Journal of Qujing Normal College* (曲靖师专学报), 1998, 17 (5-6): 64-66.
- [7] Liao Sida (廖斯达), Jia Zhijun (贾志军), Ma Hongyun (马洪运), Wu Xuran (吴旭冉), Wang Baoguo (王保国). Fundamentals of electrochemistry(II)—Thermodynamic equilibrium and Nernst equation[J]. *Energy Storage Science and Technology* (储能科学与技术), 2013, 2 (1): 63-68.
- [8] Burstein G T. A hundred years of Tafel's equation: 1905-2005[J]. *Corro. Sci.*, 2005 (47): 2858-2870.
- [9] Müller K. Who was Tafel?[J]. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, 1969, 17 (1): 54-75.
- [10] Butler J A V. The kinetic interpretation of the Nernst theory of electromotive force[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1924, 19: 729-734.
- [11] Butler J A V. Hydrogen overvoltage and the reversible hydrogen electrode[J]. *Proceedings of the Royal Society: A*, 1936, 157: 423-433.
- [12] Wu Xuran (吴旭冉), Jia Zhijun (贾志军), Ma Hongyun (马洪运), Liao Sida (廖斯达), Wang Baoguo (王保国). Fundamentals of electrochemistry (III) —Electrical double layer model and its development[J]. *Energy Storage Science and Technology* (储能科学与技术), 2013, 2 (2): 152-156.
- [13] Li Di (李荻). *Electrochemistry Theory (电化学原理)* [M]. Beijing: Beihang University Press, 1999.
- [14] Pletcher D, Walsh F C. *Industrial Electrochemistry* [M]. 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1990: 1-18.
- [15] Bockris J M, Khan S U M. *Quantum Electrochemistry* [M]. New York: Dlenum Press, 1987: 273-446.
- [16] Bowden F P, Rideal E K. The electrolytic behavior of thin films—Part I: Hydrogen[J]. *Proceedings of the Royal Society: A*, 1928, 120: 59-79.
- [17] Gurney R W. The quantum mechanics of electrolysis[J]. *Proceedings of the Royal Society: A*, 1931, 134: 137-154.
- [18] Oliphant M L E, Moon P B. The liberation of electrons from metal surfaces by positive ions—Part II: Theoretical[J]. *Proceedings of the Royal Society: A*, 1930, 127: 388-406.
- [19] <http://wenku.baidu.com/view/c7e82b2fbd64783e09122b55.html>.
- [20] Wang Shizhong (王世忠), Liu Xuan (刘旋). Kinetics of oxygen reduction over $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2004, 20 (5): 472-477.