

## 电化学基础 (IV) —— 电极过程动力学

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

**摘要:** 电极过程动力学对电化学过程起着支配作用, 研究成果广泛用于化学工业、能源领域、材料科学和环境保护等领域。电极过程主要由扩散传质、传荷过程以及表面吸附/脱附步骤构成。电活性物质从溶液主体到电极表面的传质过程包括对流、扩散和电迁移三种基本形式。电流-电势关系是表征电极反应动力学的基本途径, 并在特定的电极条件下, 可以推导得出 Tafel 半对数极化曲线公式和 Butler-Volmer 电极动力学公式。广义的表面转化过程包含了前置的表面转化步骤和后置的表面转化步骤。此外, 利用流体力学计算能够反映电极表面流体流动对旋转圆盘电极过程的传质影响。通过对上述基本概念의总结与归纳, 能够加深对电化学核心内容的把握, 有利于研究开发新型应用电化学技术。

**关键词:** 电极过程; 动力学; 扩散传质; 表面吸附; 流体力学

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2013.03.011

中图分类号: N 092

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2013) 03-267-05

## Fundamentals of electrochemistry (IV)—Electrode kinetics

MA Hongyun, JIA Zhijun, WU Xuran, LIAO Sida, WANG Baoguo

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Electrode kinetics plays a central role in electrochemical processes relevant to a number of industrial sectors including chemical, energy, material and environment protection. The electrode kinetic processes include diffusion, charge transfer in electrolyte and surface adsorption/desorption. The modes of mass transfer processes include convection, diffusion and electronic migration. The current-voltage relationship is the basic route to characterize the electrode reaction kinetics, and under specific electrode conditions, the Tafel semi-log equation and Butler-Volmer dynamic equation could be derived respectively for polarization curves and electrode reaction kinetics. The surface processes include pre-positive and post-positive surface conversions. Moreover, fluid mechanics calculations can reveal the tangential flow behavior on the surface of electrode and the effects on mass transfer of rotating disk electrode process.

**Key words:** electrode process; kinetics; mass transfer; surface adsorption; fluid mechanics

1889年, Arrhenius 通过研究溶液中大多数的

化学反应, 提出反应速率常数与温度的关系式:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (\text{式中, } E_A \text{ 表示活化能, } A \text{ 表示}$$

频率因子)。同时 Arrhenius 指出, 化学反应普遍满足上述关系。1905年, Tafel 总结了大量的电化学反应实验数据, 发现在低电流体系或者有效搅拌体系中, 电流与过电势存在指数关系。1924年和1930年, Butler 和 Volmer 通过研究电极电位与电化反

收稿日期: 2013-03-26。

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: 马洪运 (1985—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为液流电池储能技术, E-mail: hongyunma@126.com; 通讯联系人: 王保国, 博士, 教授, 从事膜材料、储能科学与技术研究, E-mail: bgwang@tsinghua.edu.cn。

应速率的关系,建立了 Butler-Volmer 电极动力学模型,结合 Arrhenius 的结论,从理论上建立了 Butler-Volmer 公式,并在特定条件下推导出 Tafel 经验公式。

在此基础上,从 1940 年开始,电极动力学这门学科快速建立起来。苏联 Alexander Naumovich Frumkin (Александр Наумович Фрумкин) 通过分析电极和溶液的净化对电极动力学的影响实验,研究了双电层结构和吸附与电化学反应速率之间的关系<sup>[1]</sup>。Heyrovsky 创造了滴汞电极分析电化学动力学的极谱分析法,系统地进行大量的“电极/溶液”界面分析实验,并于 1959 年获诺贝尔奖<sup>[2]</sup>。至 20 世纪 60 年代,电极反应动力学的基本理论以及实验测试方法逐步建立起来,尤其是电化学测试技术,随着微电子和计算机技术的迅速发展而突飞猛进。

目前,随着人们对电极过程中新概念以及新实验手段认识的逐步深入,电极过程已在化学工业、能源领域、材料科学和环境保护等众多领域中发挥了举足轻重的作用。所谓电极过程是指发生在电极与溶液界面上的电极反应、化学转化和电极附近的液层中传质作用等一系列变化的总和<sup>[3]</sup>。如图 1 所示,一般来说,电极反应的基本历程由以下步骤组成<sup>[4]</sup>。

(1) 反应物向电极表面传递过程,即电解质传质步骤。

(2) 反应物在电极表面或表面附近的液层中转化过程,即“前置的表面转化步骤”,如反应物在电极表面吸附或发生化学反应。

(3) 反应物在电极表面发生电化学反应过程。由于该过程电子转移引起的氧化或还原反应遵守法拉第定律,所以该过程称为法拉第过程。

(4) 反应产物在电极表面或表面附近的液层中转化过程,即“随后的表面转化步骤”。例如,产物的脱附或发生其它化学变化。该步骤与第(2)步过程中的脱附与吸附过程等均属于非法拉第过程,虽然无电荷通过界面,然而电极/溶液界面的结构可以随电势或溶液组成的变化而改变,外部电流可以流动。

(5a) 生产新相产物过程,如气体或固体。

(5b) 产物在电解质中传质步骤,产物从电极表面向溶液主体中传递过程。

因此,组成电极反应的主要单元步骤可以归纳为<sup>[4]</sup>: 传质过程、电化学反应以及表面转化过程。

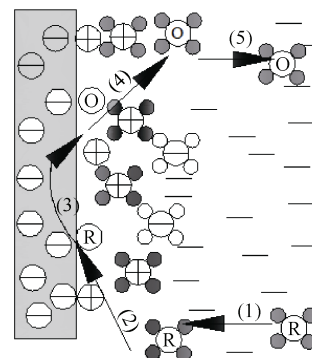


图 1 电极过程中的五步基本历程

Fig.1 Five basic steps in a electrode process

## 1 电极体系中的传质过程

液相电解质中传质过程主要包括三种形式<sup>[5]</sup>: 对流、扩散和电迁移。不同的体系中通过以上一种或几种形式完成从溶液主体到电极表面的电活性物质传递过程。

### 1.1 对流<sup>[4]</sup>

对流传质的形式包括自然对流和强制对流两种形式。所谓自然对流是指溶液体系由于局部浓度、温度的不同引起密度差异产生的对流。强制对流通常是由外加搅拌的作用引起的。

通过对流引起物质的流量  $J$  (单位时间通过单位横截面积的物质的量) 为

$$J_{\text{对}} = \mathbf{v}c_i = (\mathbf{v}_x + \mathbf{v}_y + \mathbf{v}_z)c_i \quad (1)$$

式中,  $J_{\text{对}}$  和  $\mathbf{v}_x$ 、 $\mathbf{v}_y$ 、 $\mathbf{v}_z$  分别表示流量和速度矢量。

电活性物质的流量承载了溶液中的电流传导,因此公式(1)建立了物质对流传质过程对电流的贡献。

### 1.2 扩散<sup>[5]</sup>

溶液中某组分在浓度梯度作用下,发生由高浓度向低浓度转移的现象,称为扩散现象,通常采用 Fick 定律描述扩散过程。Fick 第一定律描述了流量和浓度之间的函数关系,即在时间  $t$ 、位置  $x$  处物质的流量与浓度的关系为

$$J(x,t) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2)$$

式中,  $D$  表示研究物质的扩散系数。

Fick 第二定律给出了浓度随时间的变化关系

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\nabla^2 C(x,t) \quad (3)$$

式中,  $\nabla^2$  为拉普拉斯算符。对于常见线性图形,  $\nabla^2$  为  $\partial^2 / \partial x^2$ 。

如果电极上仅仅发生  $O + ne \rightleftharpoons R$  的反应,且

完全由扩散完成传递过程, 由 Fick 定律得

$$-J(0,t) = D \left[ \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i}{nFA} \quad (4)$$

设定  $x=0$  处为反应电极表面,  $A$  为反应电极面积。式(4)给出了电极表面电活性物质的浓度与电流的重要关系式。

### 1.3 电迁移<sup>[5]</sup>

通常, 由于离子  $j$  带有电荷, 在溶液中的电场作用下而发生电迁移传质过程。在离电极较远处的体系中, 电流主要由电迁移来承担。一个运载离子  $j$  在横截面积为  $A$  线性物质传递体系中所贡献的电流为

$$i_j = \frac{z_j^2 F^2 A D_j C_j}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (5)$$

式中,  $D_j$  为  $j$  物质扩散系数,  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$  为电势梯度。

对于线性电场,  $\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta E}{l}$ 。公式(5)表明电迁移对电流的贡献与离子所带电荷数、扩散系数、温度以及电势梯度有关。

### 1.4 对流-扩散方程

在电解池中对流、扩散以及电迁移三种作用均存在, 然而在通常情况下, 体系条件决定了起主要作用的传质往往只有一种或两种。在支持电解质浓度足够大时, 忽略电迁移项, 即:  $J = -D_j \nabla C_j + C_j v$ , 结合

公式:  $\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\nabla \cdot J$  得到普适的对流-扩散方程<sup>[5]</sup>, 即

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j - v \cdot \nabla C_j \quad (6)$$

式中,  $\nabla^2$  代表拉普拉斯算符。特殊地, 对于稳态情况下的扩散对流方程,  $\frac{\partial C_j}{\partial t} = 0$ ; 静止情况下的

暂态扩散方程,  $\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \nabla^2 C_j$ 。

对流-扩散方程给出了电活性物质  $j$  浓度随时间的变化与扩散、对流传质速度的关系。对于非静止的体系, 如旋转圆盘电极体系, 当确定流体速度分布时, 结合特定的边界条件, 利用公式(6)可以解出电流与流速的关系。因此, 对流-扩散方程对于研究流体电化学具有重要的意义。

## 2 电极过程的电化学反应步骤

在本系列第二次知识讲座中<sup>[6]</sup>, 详细探讨了电化学热力学方面的理论: 当电极反应达到动态平衡后, 能斯特方程给出电极电势与反应物种浓度的关

系, 即

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o}{C_R} \quad (7)$$

式中,  $E^\ominus$  为标准电极电势,  $C_o$  为氧化态物质浓度,  $C_R$  为还原态物质浓度。

在电极动力学方面<sup>[5]</sup>, 本次讲座重点讨论电流-电势关系。对于在电极界面上发生单电子单步骤的 O 和 R 相互转化反应,  $O + ne \rightleftharpoons R$ , 其净反应速率为

$$v = v_1 - v_{-1} = k_1 C_o(0,t) - k_{-1} C_R(0,t) = \frac{i_1 - i_{-1}}{nFA} = \frac{i}{nFA} \quad (8)$$

如图 2 所示, 当电极电势为  $E^0$  时, 阴极和阳极的活化能分别为  $\Delta G_{c0}$  和  $\Delta G_{a0}$ 。若提高电势至  $E$ , 且  $E = E^0 + \Delta E$ , 则氧化的能垒值则降低至  $\Delta G_a$ , 还原的能垒值将提高至  $\Delta G_c$ <sup>[5]</sup>。根据传递系数  $\alpha$  则有

$$\Delta G_a = \Delta G_{a0} - (1-\alpha)F(E-E^0) \quad (9)$$

$$\Delta G_c = \Delta G_{c0} + \alpha F(E-E^0) \quad (10)$$

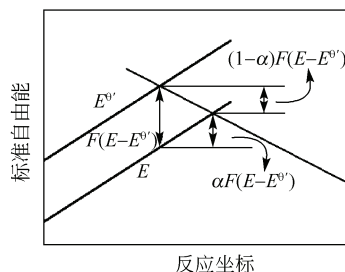


图 2 电势的变化对氧化和还原的标准活化自由能的影响<sup>[5]</sup>

Fig.2 Effect of potential change on the standard redox free energy<sup>[5]</sup>

根据 Arrhenius 公式, 还原反应速率常数  $k_1 = k_0 \exp[-\alpha F'(E-E^0)]$  和氧化反应速率常数  $k_{-1} = k_0 \exp[(1-\alpha)F'(E-E^0)]$ , 其中  $k_0$  为标准速率常数, 表示正、逆反应速率常数相等时的值;  $F' = F/RT$ 。代入公式(8)、(9)和(10), 得到重要的电流-电势关系式<sup>[5]</sup>, 即

$$i = F A k_0 [C_o(0,t) e^{-\alpha F'(E-E^0)} - C_R(0,t) e^{(1-\alpha)F'(E-E^0)}] \quad (11)$$

式中,  $E^0$  表示正、逆反应速率常数相等时的电势;  $\alpha$  为传递系数。

利用电流-电势公式, 在没有物质传递影响的情况下, 可以得到著名的 Butler-Volmer 公式及 Tafel 经验公式。这部分内容将在下下次讲座详细论述。

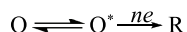
## 3 电极体系中的表面转化过程

### 3.1 前置的表面转化步骤

当反应物在溶液中的存在形式不能直接参与电

化学反应过程时,则需要经过前置的表面转化步骤形成可以直接进行电化学反应的活性物质。例如<sup>[7]</sup>,  $Zn^{2+}$ 在 NaOH 溶液中主要存在形式为  $Zn(OH)_4^{2-}$ ,但是在阴极上还原的物质是  $Zn(OH)_2$ ,因此,在阴极表面液层中存在表面转化步骤:  $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow Zn(OH)_3^- \rightarrow Zn(OH)_2$ 。根据转化反应的位置分为均相转化反应和异相转化反应。其中均相转化反应发生在电极表面薄的液层中,异相转化反应发生在电极表面。

由下列简单的转化关系式表示前置的表面转化步骤过程<sup>[4]</sup>为



转化反应的正、反速率常数分别为  $k_1$  和  $k_{-1}$ 。当表面转化反应速率较低时,即  $k_1 \ll k_{-1}$ ,由表面转化步骤控制的电流密度值  $I$  为

$$I = nFD_{O^*}^2 k_1^2 (c_{O^*}^0 - c_{O^*}^s) \quad (12)$$

式中,  $D_{O^*}$  为  $O^*$  的扩散系数,  $c_{O^*}^0$  为主体溶液中  $O^*$  的浓度,  $c_{O^*}^s$  为电极表面处  $O^*$  的浓度。

如果表面转化速率较快,则出现  $O$  浓度极化时的极限电流  $I_{dO^*}$  与  $O$  直接在电极上发生电化学反应引起的极限扩散电流  $I_{dO}$  的关系为

$$\frac{I_{dO^*}}{I_{dO}} = \frac{1}{1 + \mu k_{-1} / k_1 \delta} \quad (13)$$

式中,  $\mu$  表示电极表面反应区厚度,  $\delta$  表示双电层扩散层厚度。

### 3.2 表面转化过程

随后的表面转化步骤是指电化学反应的直接产物经过随后的转化反应生成最终产物的过程。例如<sup>[7]</sup>,  $H^+$ 在阴极上得到电子后,首先变成  $H$  原子,随后进行表面转化步骤:  $H \rightarrow H_2$ ,生成最终产物氢气。

由下列简单的转化关系式表示前置的表面转化步骤过程<sup>[4]</sup>



后置转化反应的正、反速率常数分别为  $k_1$  和  $k_{-1}$ 。当起始溶液中存在浓度较高的  $R$  时,电极表面处  $c_{R^*}^s$  远高于反应开始前的  $c_{R^*}^0$ ,则随后的表面转化步骤控制的电流公式为

$$I = nFD_{R^*}^2 k_1^2 c_{R^*}^s \quad (14)$$

值得注意的是,由后置过程控制的步骤,由于电势变的越负,  $c_{R^*}^s$  将越大,因此不会出现极限电

流密度。

## 4 流体动力学方法研究强制对流的电极过程

实际情况下,需要处理的是电极与溶液之间存在相对运动的问题。这些问题涉及流体力学和电极过程两方面的理论。其中,流动液体在电极表面的对流扩散传质需要两个步骤:第一步是确定流体的速度分布,应用连续方程和 Navier-Stoke 方程,其中连续方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (15)$$

Navier-Stoke 方程为<sup>[5]</sup>

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (16)$$

式中,  $\rho$  为液体密度;  $P$  表示单位液体受到的静压力;  $\eta$  为液体黏度;  $\mathbf{f}$  为重力作用在液体上单位体积的力。

第二步,根据对流扩散方程(6),结合方程(15)和(16),可以得到电极上电流和流体流动之间的关系。

### 4.1 平面电极流体切向层流中的电极过程

如图3所示,电极表面上表面层和扩散层及切向流的速度分布。根据流体力学,表面处的速度分布为

$$v_y = 0.33 \sqrt{\frac{u_0}{\nu y}} x \quad (17)$$

式中,  $\nu$  为动力黏度,即  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ 。忽略电迁移

的稳态情况下,扩散-对流方程简化为<sup>[4]</sup>

$$D_i \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right) - \left( v_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) = 0 \quad (18)$$

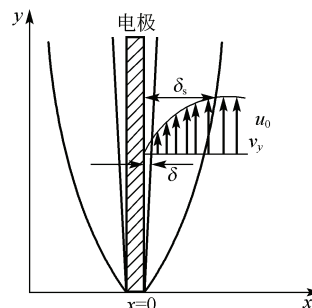


图3 电极表面上表面层 ( $\delta_s$ ) 和扩散层 ( $\delta$ ) 及速度分布状况

Fig.3 The surface layer ( $\delta_s$ ), the diffusion layer ( $\delta$ ) and velocity distribution



结合扩散层厚度的表达式  $\delta = \frac{c_i^0 - c_i^s}{(\partial c_i / \partial x)_{x=0}} =$

$D_i^{1/3} \nu^{1/6} y^{1/2} u_0^{-1/2}$ , 得到电极表面电流密度与主体流速的关系<sup>[4]</sup>为

$$I \approx \frac{nF}{v_i} D_i^{2/3} u_0^{1/3} \nu^{1/6} y^{-1/2} c_i^0 \quad (19)$$

式(19)表明, 电流密度与流体流速以及  $y$  方向有关, 因此, 为了进一步使平面电极上的电流分布均一, 需要设计其它类型的电极或者加入强制搅拌等方式改变电极表面流体分布状况。

#### 4.2 旋转圆盘的电极过程

目前, 旋转圆盘电极已经成为电化学测试的一种重要手段。然而, 其理论的提出可追溯到 1942 年, Levich 通过对流体力学的研究, 首次提出旋转圆盘电极理论, 并在 1949 年得到 Siver 和 Kabanov 的证实<sup>[8]</sup>。之后, 许多学者致力于旋转圆盘电极的理论探究及开发其实际应用。

图 4 为旋转圆盘在柱坐标系中的示意图。旋转圆盘电极解决了平面电极上切向层流流动的缺点, 在旋转角速度  $\omega$  较大时, 可以认为式(19)中  $u_0^{1/2} y^{-1/2}$  为常数, 即圆盘电极表面各处的电流密度相同。在柱坐标系下的速度分布为<sup>[4]</sup>

$$v_r = r\omega \left( a\gamma - \frac{\gamma^2}{2} - \frac{1}{3} b\gamma^3 + \dots \right) \quad (20)$$

$$v_\phi = r\omega \left( 1 + b\gamma + \frac{1}{3} a\gamma^3 + \dots \right) \quad (21)$$

$$v_y = (\omega\nu)^{1/2} \left( -a\gamma^2 + \frac{\gamma^3}{3} + \frac{b}{6} \gamma^4 + \dots \right) \quad (22)$$

式中,  $\gamma = \left( \frac{\omega}{\nu} \right)^{1/2} y$ ,  $a = 0.51023$ ,  $b = -0.6159$ 。

圆盘电极体系中柱坐标的扩散-对流方程可以大大简化为

$$v_y \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (23)$$

结合扩散层厚度  $\delta = \frac{c_i^0 - c_i^s}{(\partial c_i / \partial x)_{x=0}} = 1.61 D_i^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$ , 得

到电流密度<sup>[5]</sup>为

$$I = 0.62 \frac{nF}{v_i} D_i^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{1/6} (c_i^0 - c_i^s) \quad (24)$$

利用公式(24)和旋转圆盘电极, 通过处理  $I \sim \omega^{1/2}$  曲线数据可以研究反应的得失电子数目; 同

时, 旋转圆盘比静止流体的电化学反应电流密度提高 3 个数量级<sup>[4]</sup>, 为工业用电化学装置提高电流密度提供了一种可借鉴的宝贵经验。

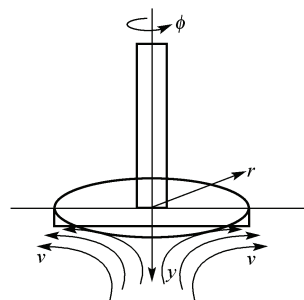


图 4 旋转圆盘电极在柱坐标系中的示意图

Fig. 4 A schematic graph of rotating disk electrode in cylindrical coordinates

## 5 结 语

电化过程涉及的五个步骤是研究电化学问题的最基本理论, 是分析电化学测试数据的必备知识。因此, 全面理解传质过程中的扩散、电迁移以及对流的三个步骤, 电化学反应过程和表面转化过程对于每一个电化学科技工作者具有重要的意义。通过对上述基本概念的总结与归纳, 准确把握电化学核心内容, 有利于研究开发新型应用电化学技术。

## 参 考 文 献

- [1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Alexander\\_Frumkin](http://en.wikipedia.org/wiki/Alexander_Frumkin). 2013/03/02.
- [2] <http://www.answers.com/topic/jaroslav-heyrovsk-2>. 2013/03/05.
- [3] Tang A, Bao J, Skyllas-Kazacos M. Thermal modelling of battery configuration and self-discharge reactions in vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 216: 489-501.
- [4] Cha Quanxing (查全性). Introduction to Electrode Process[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [5] Allen J B, Larry R F. Electrochemical Methods-Fundamental and Applications[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2001.
- [6] 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.
- [7] Guo Hetong (郭鹤桐). Electrochemical fundamentals (7)—The velocity of electrode process[J]. *Plating & Finishing* (电镀与精饰), 1982 (2): 26-29.
- [8] Yu Shicai (于世才). Rotating disk electrode[J]. *Development and Application of Material* (材料开发与应用), 1986 (2): 38-44.