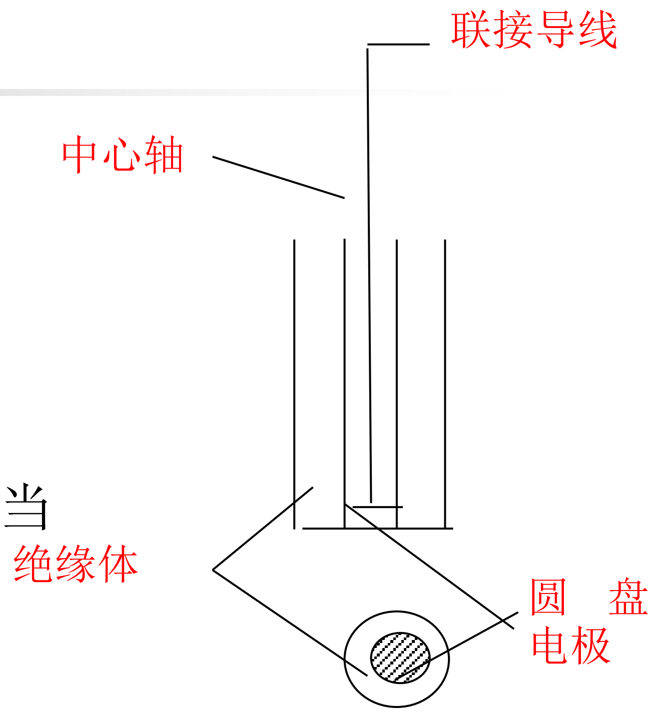
第八章　旋转电极

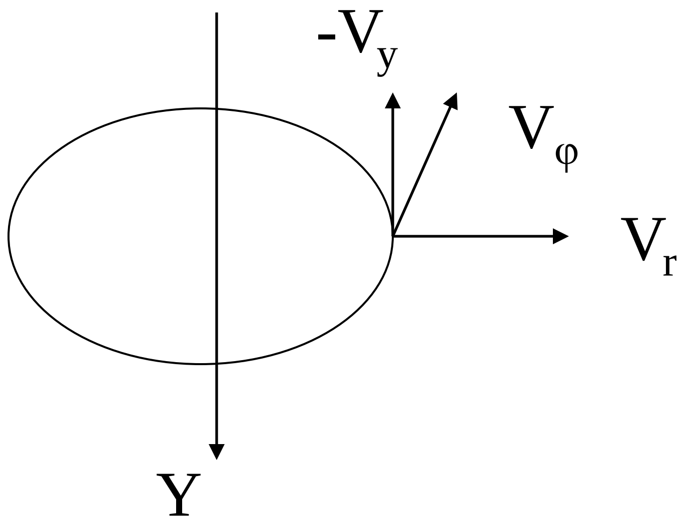
一.概述

- 1.什么是流体动力学
  - 凡是涉及到反应物或产物的对流传质的一些电化学方法.包括旋转圆盘电极及旋转盘环电极法
  - 旋转圆盘电极法实际是稳态法的一种.
- 2.优点
  - 达到稳态所需时间短
  - 测得的电流不含充电电流
  - 采用的是强制对流,物质的传递速度比没有对流存在的单纯的扩散速度快得多,因此物质传递对电子传递的影响大大减少了.所以采用这种方法有利于研究抑制了浓差极化影响的电化学极化行为.

二旋转圆盘电极

- 旋转圆盘电极的结构
  - ①轴对称性好,
  - ②要求有一定的绝缘层厚度.
  - ③电极表面光滑平整,粗糙度<<扩散层厚度
  - ④使用时电极放入溶液不能太深,且转速要适当
- 2.旋转电极上流体的运动速度





- a,切向速度分量; V_φ表示,由于液体有黏度,在液体旋转时,贴在电极表面的液体,与电极一起旋转做切向运动.
- b.径向速度:V_r表示,电极旋转时由于离心力的作用,液体会向外运动.
- c.轴向速度分量V_y表示,由于切向速度,径向速度作用的结果.使得A点附近的溶液都离开,A点向外运动,那么A点的下方的溶液会向A点运动.产生轴向速度分量.V_y
- 这三个速度分量与电极转速ω,径向距离r,与轴向距离y之间有如下关系.

$V_\varphi=r.\omega G(A)$

$V_r=r.\omega F(A)$

$V_y=(\omega\upsilon)^{1/2}H(A)$

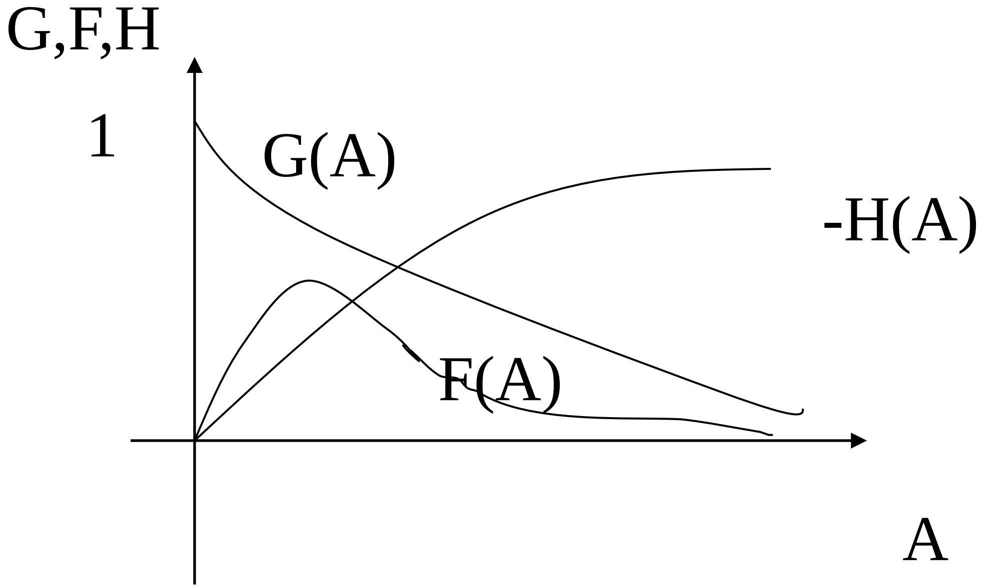
r:与电极平行,离开电极中心点的距离叫径向距离

ω:电极旋转角速度

Y:离开电极表面的距离叫轴向距离

G,H,F为三个函数，这三个函数与A之间的关系可用图8-3表示

$$A=\sqrt{\frac{w}{\nu}}Y$$



流体动力学性质

从图上可以看出

A=0,G(A)=1,F(A)=0,H(A)=0代入8-8，8-9，8-10得
F(A)=0.H(A)=0,

$V_r=0, V_y=0, G(A)=1, V_\varphi=r.\omega$

- 这就说明
  - i)在A=0,时，即Y=0,无轴向速度，也无径向速度，液体只做切向运动，即溶液完全贴在电极表面与电极一起旋转，在y=0处，液体只做切向运动。这是性质之一。
  - ii)随A↑即Y↑G(A) ↓,H(A) ↑而径向速度分量在A较小时随A ↑ F(A) ↑,但随后随A ↑ F(A) ↓即径向速度下降。
  - 随A ↑,Y ↑轴向速度↑,径向速度，切向速度都下降。性质之二。
  - iii)A>=3.6时,G(A),F(A)都很小,只有-H(A)达到最大值,曲线后呈现平台趋势.说明在A>=3.6时,只有轴向速度达到最大值,这是性质之三.

当A=3.6时 $$Y=3.6\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

Y叫流体力学边界层厚度,也叫prandt厚度.用δpr表示.

$$\delta_{pr} = 3.6\sqrt{\frac{\nu}{\omega}}$$

δ_{pr}的大小粗略地表示被旋转圆盘电极所牵动的流体液层厚度.

注意:$\omega\uparrow\ \delta_{pr}\downarrow$,转速增加时,旋转圆盘电极所牵动的液层厚度下降.

δ_{pr}与径向距离r无关,说明整个圆盘电极表面的δ_{pr}都一样.

3. 扩散控制的旋转圆盘电极动力学

- (1)稳态对流-扩散方程式
  - 几点假设:
    - a. 旋转圆盘电极是轴对称的,溶液的浓度与切向运动角度无关. $dc/d\Phi=0$
    - b. 旋转圆盘电极直径比整个圆盘部分小很多,使得轴向速度V_y与径向距离无关. 可以认为输送到电极平面上各点的物质量相同 $dc/dr=0$,在r方向上无浓度差.
    - c. 稳态已经建立，$dc/dt=0$

$$\frac{dc}{dt}=D_o\frac{d^2c}{dy^2}-V_y\frac{dc}{dy}$$

$$D_o\frac{d^2c}{dy^2}=V_y\frac{dc}{dy} \quad 8-16$$

8-16就是电极过程达到稳态时的对流-扩散方程式

Y为轴向距离,离开电极表面的距离

dc/dy就是浓度梯度,只要找出浓度梯度表达式,就可以得出可逆时动力学方程式.

(2) 电极表面浓度梯度表达式

$$V_y = \sqrt{\omega \nu} H(A)$$

$$V_y = \sqrt{\omega \nu}(-0.51A^2 + 0.33A^3 - 0.1A^4 + \ldots.)$$

当A很小时

$$V_y = -0.51A^2\sqrt{\omega \nu}$$

$$V_y = -0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}y^2 \quad 8-17$$

将8－17式代入8－16对流扩散方程式

$$\left(\frac{dc}{dy}\right)_{y=0} = 0.62D_0^{-1/3}\ \omega^{1/2}\nu^{-1/6}(C_o^{\,o} - C_o^{\,s}) \quad 8-25$$

8-25式就是电极表面浓度梯度表达式,由浓度梯度表达式可得出可逆过程动力学方程式

可得出扩散层厚度表达式

$$\frac{C_o^{\,o}-C_o^{\,s}}{(\frac{dc}{dy})_{y=0}}=1.61D_o^{1/3}\omega^{-1/2}v^{1/6}$$

用δ表示

$$\delta=1.61D_o^{1/3}\omega^{-1/2}v^{1/6} \quad \text{8-29}$$

从表8-29式可看出

i)随ω↑δ↓转速增加,扩散层厚度下降

ii) δ与径向距离r无关,说明电极表面扩散层厚度是均匀的,到处都一样.

③可逆电极过程的动力学方程式

i）可逆电极过程的动力学方程式

对于反应O+ne−R，稳态已经建立

反应速度可用稳态扩散电流表示

$$i = nFD_o\left(\frac{dc}{dy}\right)_{y=0}$$

$$i = 0.62nFD_o^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}(C_o^{\,o} - C_o^{\,s}) \quad 8\text{-}26$$

当$C_o^{\,s} = 0$时，达到完全浓差极化

$$i_d = 0.62nFD_o^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}C_o^{\,o} \quad 8\text{-}27$$

8-26,8-27表示了可逆电极过程的规律

ii)可逆电极过程的特征

a.从8-26式可看出,在同一电位下

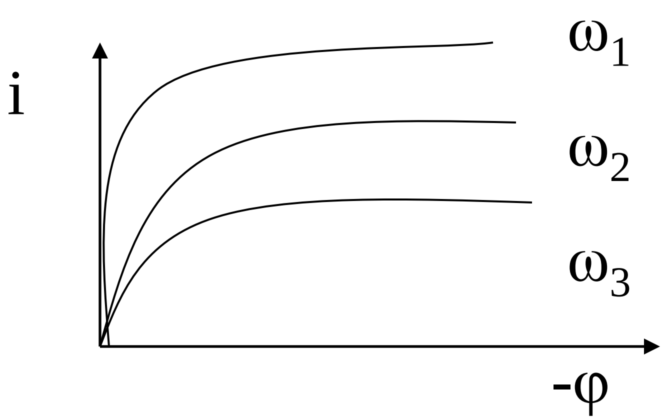
同一电位表示C_o^s一定

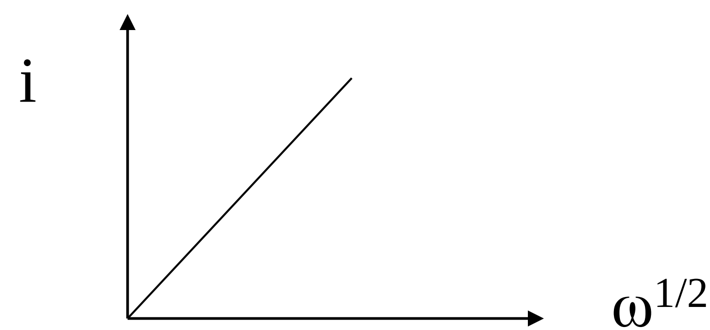
$$\phi = \phi^o + \frac{RT}{nF} InC_o^s$$

$i \subset \omega^{1/2}$成直线关系，通过原点

$$斜率 = 0.62nFD_o^{2/3}v^{-1/6}(C_o^o - C_o^s)$$

C_o^o一定时，i_d随ω增加而增加，





斜率可求D_o

可逆过程的φ-i方程式

对于可逆反应O+ne$\rightleftarrows$ R

$$\phi = \phi_{平}{}^{o} + \frac{RT}{nF} In \frac{C_o{}^s}{C_R{}^S}$$

对阴极反应而言 $O + ne \rightarrow R$

$$i = 0.62nFD_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(C_o{}^o - C_o{}^s)$$

$$i_{dc} = 0.62nFD_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_o{}^o$$

$$\delta_o = 1.61D_o{}^{1/3}v^{1/6}\omega^{-1/2}$$

将这三个方程式联合求解，解出Co^s

$$C_o{}^s = \frac{i_{dc} - i}{nFD_o}\delta_o$$

同理对阳极反应可得出

$$C_R{}^s = \frac{i - i_{da}}{nFD_R}\delta_R$$

i_{dc}, i_{da}分别为阴极，阳极反应极限电流密度。

将$8-35,8-36$代入$Nernst$方程

$$\phi=\phi_{平}{}^{o}+\frac{RT}{nF}In\frac{\frac{i_{dc}-i}{nFD_o}\delta_o}{\frac{i-i_{da}}{nFD_R}\delta_R}$$

$$\phi=\phi_{平}{}^{o}+\frac{RT}{nF}In\frac{\delta_o D_R}{\delta_R D_o}+\frac{RT}{nF}In\frac{i_{dc}-i}{i-i_{da}}$$

$$\phi=\phi_{1/2}+\frac{RT}{nF}In\frac{i_{dc}-i}{i-i_{da}}\quad 8-39$$

8-39为扩散控制时旋转电极上的φ~i方程式如反应开始前还原态物质R不存在，即还原态的本体浓度$C_R{}^o$=o由8-27式得i_{da}=0,所以8-39式变为：

$$\phi=\phi_{1/2}+\frac{RT}{nF}In\frac{i_{dc}-i}{i}\quad 8-40$$

8-40就是静止电极浓差极化产物可溶时的动力学方程式，稳态浓差极化方程式，说明旋转圆盘电极是稳态法的一种。

从8-40可以看出，ϕ-lg$(i_{dc}-i)/i$成直线关系，斜率为2.303RT/nF可求放电电子数n. 这是可逆电极过程的第三特征.

利用8-40式可以判断电极过程是否可逆.

4, 混合控制的旋转圆盘电极动力学

①恒电位下的电流方程式

$$O+ne \underset{k_a}{\overset{k_c}{\rightleftharpoons}} R$$, 正反应速度常数k_c, 逆反应速度常数 K_a.

若i_o小. 必须考虑扩散与电化学控制的动力学方程式.

a. 从扩散动力学来看

扩散是控制步骤, 还原反应与氧化反应速度相等

$$i_{正} = nFD_o \frac{C_o{}^o - C_o{}^s}{\delta_o}$$

$$i_{逆} = nFD_R \frac{C_R{}^o - C_R{}^s}{\delta_R}$$

则 $$\frac{i}{nF} = D_o \frac{C_o{}^o - C_o{}^s}{\delta_o} = D_R \frac{C_R{}^o - C_R{}^s}{\delta_R}$$

$$\delta_o = 1.61 D_o{}^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$$

$\delta_R = 1.61 D_R{}^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$ 分别代入上式可得

$$C_o{}^s = C_o{}^o - \frac{i}{0.62 nFD_o{}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}$$

$$C_R{}^s = C_R{}^o + \frac{i}{0.62 nFD_R{}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}}$$

b)从电化学动力学来看,总反应速度应是正,逆反应速度之差.净速度为:

$$i = nFk_c C_o{}^s - nFK_a C_R{}^s$$

$$\frac{i}{nF} = K_c C_o{}^s - K_a C_R{}^s$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nF(K_c C_o{}^o - K_a C_R{}^o)} + \frac{1.61 v^{1/6}(K_c D_o{}^{-2/3} + K_a D_R{}^{-2/3})}{nF(K_c C_o{}^o - K_a C_R{}^o)\omega^{1/2}} \quad 8\text{-}43$$

8-43就是混合控制时电流方程式的一般形式,它适合于不同电位范围.

i)当电化学极化过电位很小时,$\eta <= 10$ mV

η很小,属电化学极化,且属线性极化.

$i = nF(K_c C_o{}^o - K_a C_R{}^o) = i_o nF\,\eta/RT$

将8-44代入8-43得

$$\frac{1}{i}=\frac{RT}{nFi_o\eta}+\frac{1.61v^{1/6}(K_cD_o{}^{-2/3}+K_aD_R{}^{-2/3})}{nF(K_cC_o{}^o-K_aC_R{}^o)\omega^{1/2}} \qquad 8\text{-}45$$

8-45就是极化很小时混合控制的规律,这时当电位一定时,$1/i\sim\omega^{-1/2}$成直线关系,截距可求i_o.

ii)当极化很大时,η>=120/nmv,这时逆反应可忽略.

$O+ne \xrightarrow{K_c} R(k_a=0)$

这时8-43可简化为,有$k_a=0$

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{nFK_cC_o{}^o}+\frac{1}{0.62nFD_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_o{}^o} \qquad 8\text{-}46$$

8-46就是电化学极化很大，完全不可逆时的动力学方程式,前项为1/i电,后一项为1/i浓.

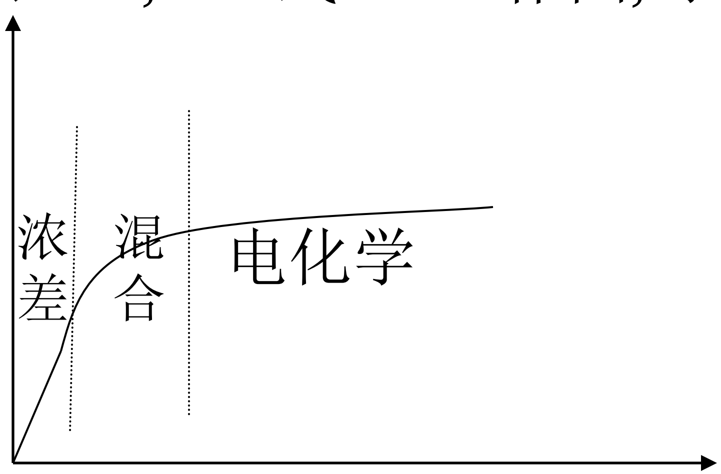
$$\eta \geq 120/nmv, i_{电} = nFK_c C_o{}^o = i_o \exp(\frac{\alpha nF\eta}{RT})$$

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_o \exp(\frac{\alpha nF\eta}{RT})} + \frac{1}{0.62nFD_o{}^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_o{}^o} \quad 8\text{-}48$$

8-48式为混合控制极化很大时的电流方程式

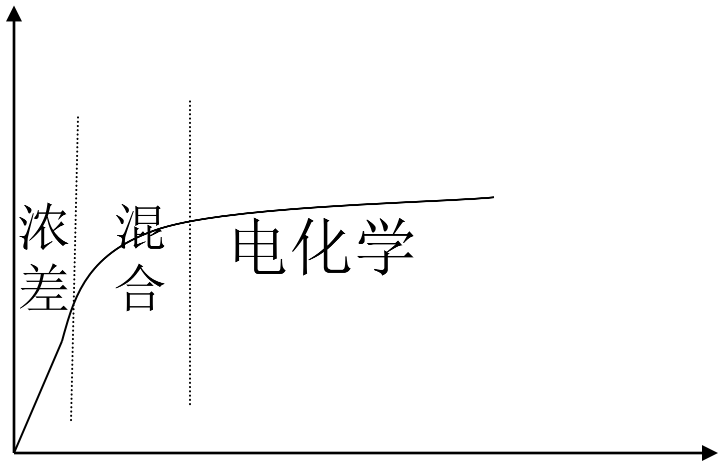
②混合控制时电极过程的特征

i)在恒电位下,从8-43,8-48式i~$\omega^{-1/2}$作图,可得一直线··



②混合控制时电极过程的特征

i)在恒电位下,从8-43,8-48式$i \sim \omega^{-1/2}$作图,可得一直线..



- a. 当ω很小时, $i \sim \omega^{1/2}$成直线关系, 这与浓差极化性质相同, 说明转速很小时, 电极过程受扩散控制.
- b. ω增加, $i \sim \omega^{1/2}$成曲线, 说明这时出现电化学极化, 由浓差极化过渡到混合控制.
- c. 再增加ω, 由8-43式$\omega \to \infty$时, $i = i_o \exp(\alpha nF\eta/RT)$, i与$\omega^{1/2}$无关, 曲线出现平台, 说明浓差极化完全消失了, 电极过程由混合控制过渡到纯电化学控制.

所以利用恒电位下的i与$\omega^{1/2}$关系, 可以判断电极反应在不同的转速下, 控制步骤的性质.

ii)以8－48式在极化较大时$\frac{1}{i} \sim \omega^{-1/2}$,

直线的斜率$= \dfrac{1}{0.62nFD_o^{2/3}\nu^{-1/6}C_o^{o}}$

截距$= \dfrac{1}{i_o \exp(\frac{\alpha nF\eta}{RT})} = \dfrac{1}{i_{电}}$电化学电流的倒数

截距表明$\omega \to \infty$

此时只有电化学存在,可以得出纯电化学极化电流.$\omega \to \infty$

$\delta \to 0$

5.旋转圆盘电极的应用

①求动力学参数

原理:根据8-43式,它是混合控制时的通用方程式,适合各种极化条件的电位范围.

$$\frac{1}{i}=\frac{1}{nF(K_cC_o^o-K_aC_R^o)}+\frac{1.61v^{1/6}(K_cD_o^{-2/3}+K_aD_R^{-2/3})}{nF(K_cC_o^o-K_aC_R^o)\omega^{1/2}}$$

从$8-43$式可知,$\frac{1}{i}\subset\omega^{-1/2}$成直线关系

$$截距=\frac{1}{i_{电}}=\frac{1}{nF(K_cC_o^o-K_aC_R^o)}$$

$$i_{电}=nF(K_cC_o^o-K_aC_R^o)=i_o[\exp(\frac{\alpha nF}{RT}\eta)-\exp(\frac{-\beta nF}{RT}\eta)]$$

$$\alpha+\beta=1$$

$$i_{电}=i_o[\exp(\frac{\alpha nF}{RT}\eta)-\exp(\frac{(\alpha-1)nF}{RT}\eta)]$$

$$i_{电}=i_o[\exp(\frac{\alpha nF}{RT}\eta)[1-\exp(\frac{-nF}{RT}\eta)]$$

$$\frac{i_{电}}{[1-\exp(\frac{-nF}{RT}\eta)]}=i_o[\exp(\frac{\alpha nF}{RT}\eta)$$

二边取对数得

$$In\frac{i_{电}}{[1-\exp(\frac{-nF}{RT}\eta)]}=Ini_o+\frac{\alpha nF}{RT}\eta$$

以$In\frac{i_{电}}{[1-\exp(\frac{-nF}{RT}\eta)]}\sim\eta$作图

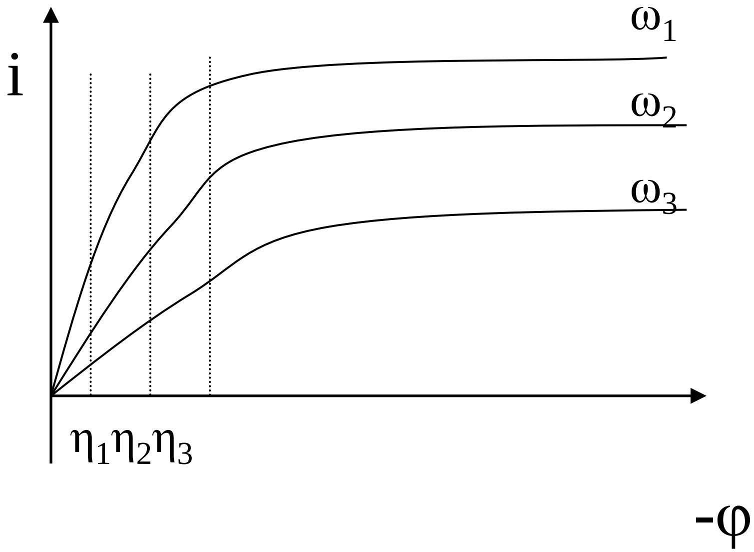
斜率$=\frac{\alpha nF}{RT}$，可求αn,截距$=Ini_o$，可求i_o,

进而可求k_s

利用这一方程式,η可取在混合控制条件下的任一电位值,

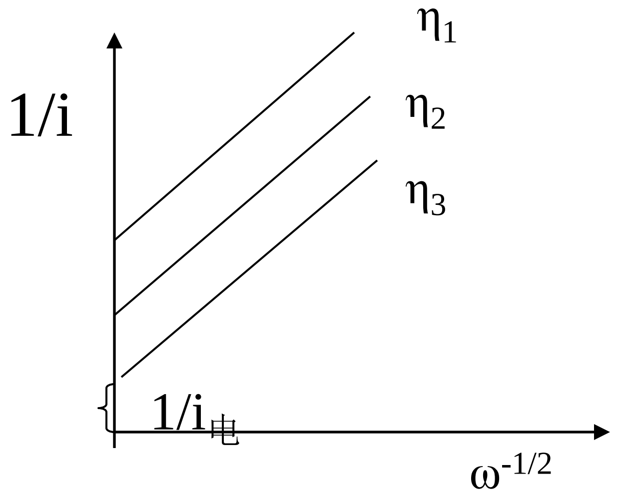
方法:a.测出不同转速下的极化曲线

b.在不同的过电位下找出i与ω的关系



η_1	i_1	ω_1	η_2	i_1	ω_1
	i_2	ω_2		i_2	ω_2
	i_3	ω_3		i_3	ω_3
	…	…		…	…

c.在每一过电位下以$1/i \sim \omega^{-1/2}$求出不同过电位下的截距，
得出不同过电位$1/i_{电}$从而得出不同过电位下的$i_{电}$

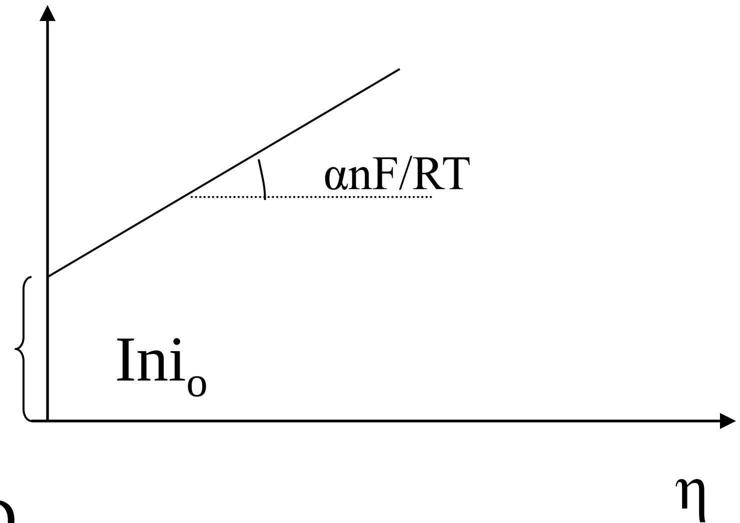


$$d.以 In\frac{i_{电}}{[1-\exp(\frac{-nF}{RT}\eta)]} \sim \eta 作图$$

$$斜率=\frac{\alpha nF}{RT}，可求\alpha n, 截距=Ini_o，可求i_o，$$

进而可求k_s

$$In\frac{i_{电}}{[1-\exp(\frac{-nF}{RT}\eta)]}$$



②求扩散系数D_o

$$\because i_d = 0.62nFC_o{}^o D_o{}^{2/3} V^{-1/6}\omega^{1/2}$$

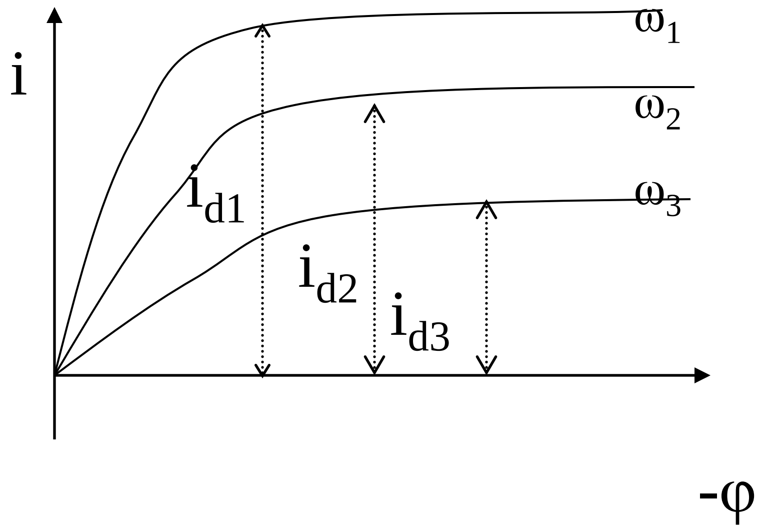
$i_d \subset \omega^{1/2}$成直线

斜率：$= 0.62nFC_o{}^o D_o{}^{2/3} V^{-1/6}$可求$D_o$

求D_o时为了防止电迁移的影响，

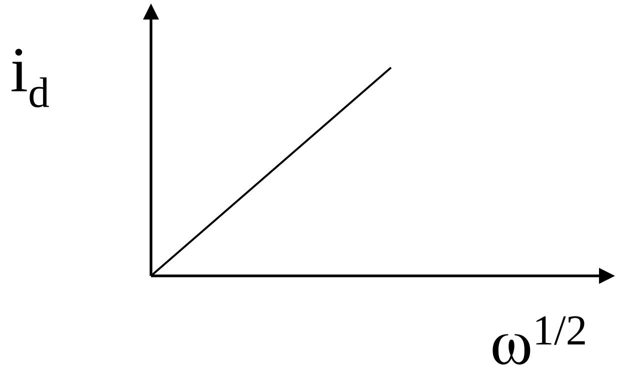
必须加入大量支持电解质。

方法a.测出不同转速下的极化曲线



$b.$以$i_d \subset \omega^{1/2}$作图

斜率：$= 0.62nFC_o{}^o D_o{}^{2/3} V^{-1/6}$可求$D_o$



③反应级数的测定

若反应pO+ne $\xrightarrow{K_c}$ R η>=120/nmV

P为反应物O的电化学反应级数

原理$i=\frac{nF}{p}K_c[C_o{}^s]^p \quad 8-56$

由扩散方程式$i=0.62\frac{nF}{p}D_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}(C_o{}^o-C_o{}^s)$

$$i=i_d-0.62\frac{nF}{p}D_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}C_o{}^s$$

$$\therefore C_o{}^s=\frac{p(i_d-i)}{0.62nFD_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad 8-58$$

将8－58代入8－56

$$i=\frac{nF}{p}Kc[\frac{p(i_d-i)}{0.62nFD_o{}^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}}]^p$$

$$i = nFK_c\left[\frac{i_d - i}{p^{\frac{1}{p}} 0.62 \frac{nF}{p} D_o^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}}\right]^p$$

令$B = p^{\frac{1}{p}} 0.62 \frac{nF}{p} D_o^{2/3} v^{-1/6}$

$$i = nFK_c\left(\frac{i_d - i}{B\omega^{1/2}}\right)^P$$

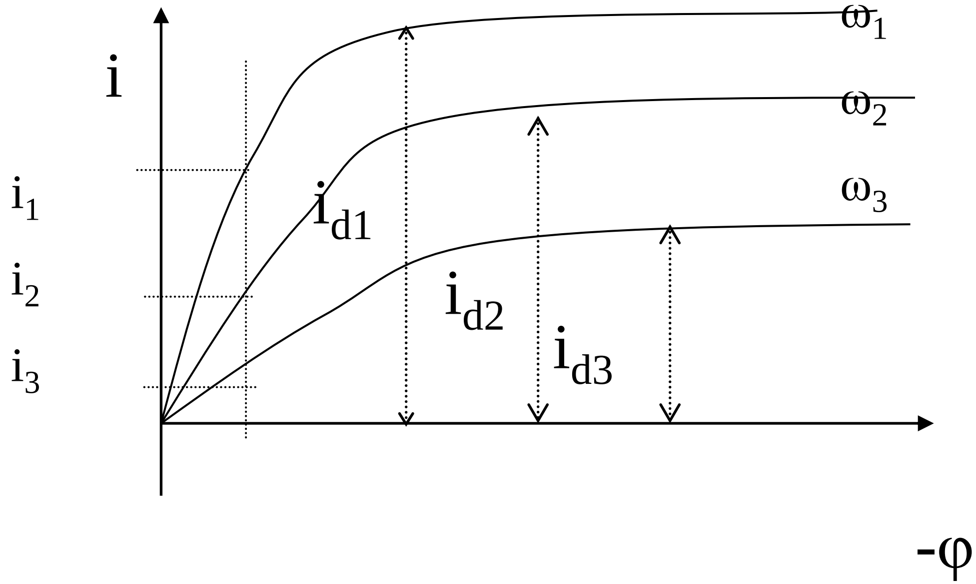
二边取对数

$$\lg i = \lg nFK_c - p \lg B + p \lg \frac{i_d - i}{\omega^{1/2}}$$

当电位一定时，K_c为一常数，B为常数。

$\lg i \sim \lg \frac{i_d - i}{\omega^{1/2}}$成直线关系，斜率为$P$

方法：a测出不同转速下的极化曲线



b.在扩散控制区内，在恒电位下，

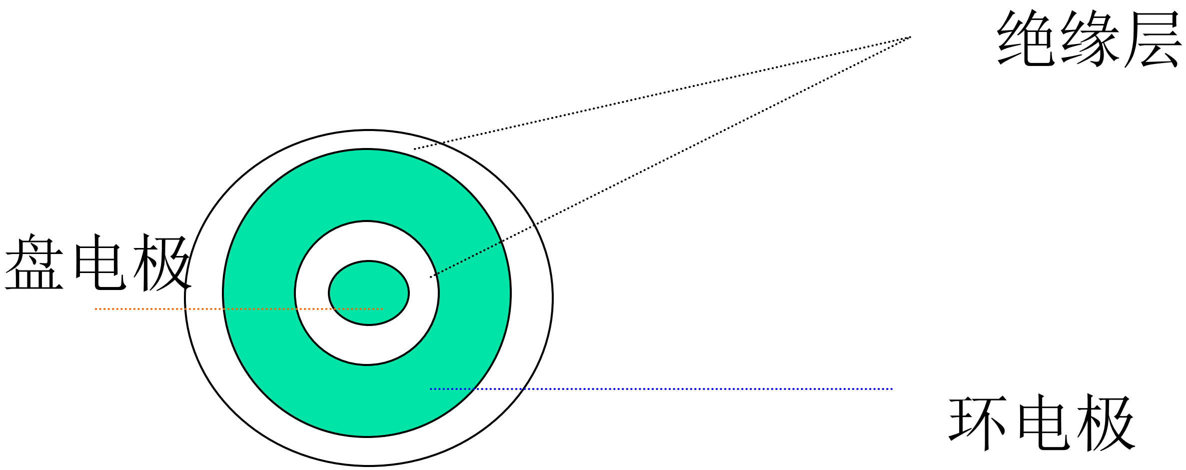
以$\lg i \sim \lg \dfrac{i_d - i}{\omega^{1/2}}$作图，斜率为$p$

这种方法的优点是不需知道浓度C_o^o,可求p,而用稳态极化曲线求p必须知道C_o^o.是以$\lg i \sim \lg C_o^o$作图，斜率求p

三旋转圆盘电极

结构及应用

结构：中心为圆盘，圆盘外面为有一圆环，盘环中间有一很薄的绝缘层。



盘电极一般为用所研究的电极材料制成（如$NiSO_4$溶液中用Ni电极做盘电极，$CuSO_4$中用Cu做盘电极）而环电极一般用铂金惰性材料制成，中间的绝缘层越薄越好。

应用：在电化学研究中，为了查明电化学机理，常需检测中间产物，利用盘-环电极是检测中间产物的有力手段，当电极旋转时，电极下边的入夜想电极表面运动与盘接触后，有会沿盘径向外运动，反应物首先在圆盘上发生电化学反应，生成中间产物，再被径向液流抛向环电极，这样在环电极上可以检测环电流，如有环电流，说明有中间产物生成。

因为中间产物不稳定，所以盘环之间的绝缘层应该很薄，盘上生成的中间产物可立即甩到环电极进行反应，减少中间产物分解的可能性。

小结：

一.什么是流体动力学方法？优点

二旋转圆盘电极

1流体运动速度　三个速度分量

2流体运动性质　　三个性质

3浓差极化电极动力学方程式　8-26，8-27

4.混合控制动力学方程式 8-45，8-48

5.应用

（1）动力学参数测定

（2）扩散系数测定

（3）反应级数测定

三旋转圆盘-圆环电极

结构应用