

基础电化学原理及技术系列讲座

电化学测试技术之 循环伏安法

揭晓 (Lily Jie)

循环伏安

- 实验前

到底什么是循环伏安呢

- 实验中

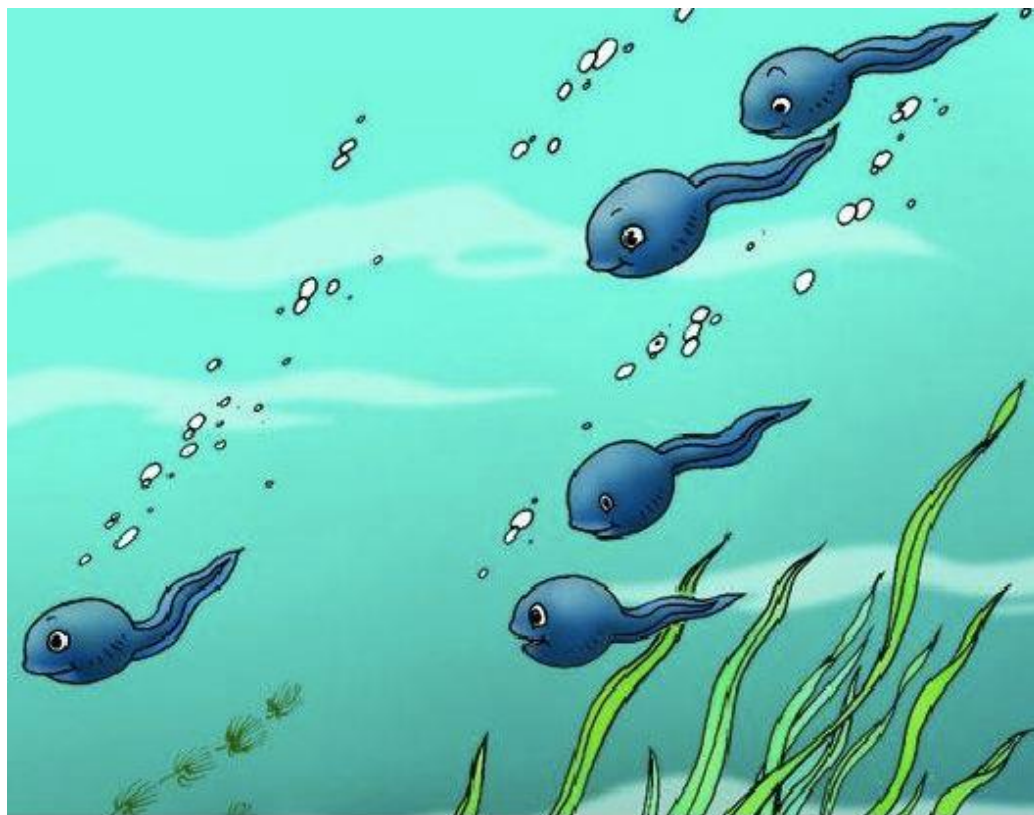
实验参数都设置了什么

- 实验后

得到的数据说明了什么

- 番外篇

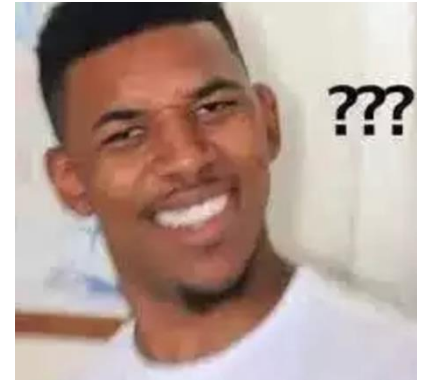
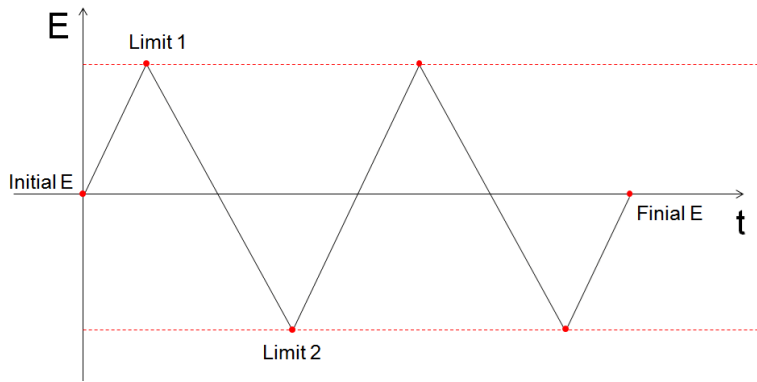
故事的最开始



循环伏安CV 到底是个什么实验？

循环伏安CV原理

- 到底什么是循环伏安



控制电压得到电流反馈

– E vs. t=三角波

CV原理

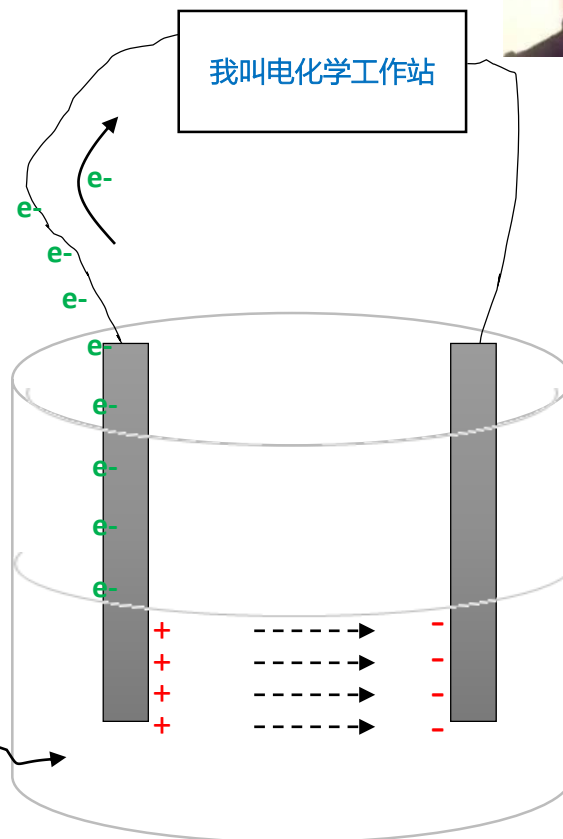
- 还是不知道什么是循环伏安
- 先来说说model (宏观)



★要点：
外部回路
电解质溶液中

电子流动
离子迁移

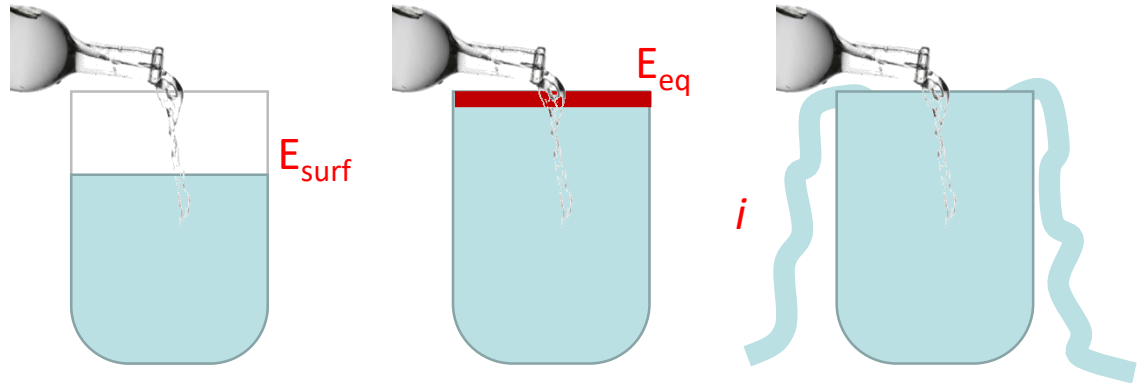
—瓶子
电解质溶液



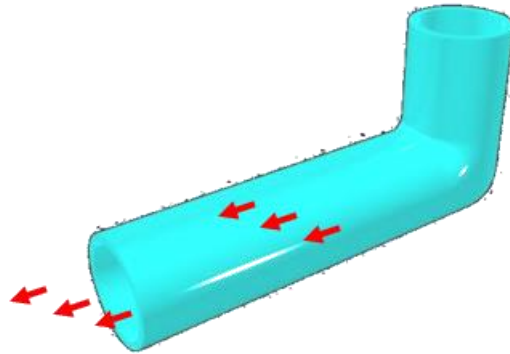
CV原理

- 回想一下之前的一次讲座

电位??水位??



电流??水流??



CV原理

- 头脑风暴一下

★要点：

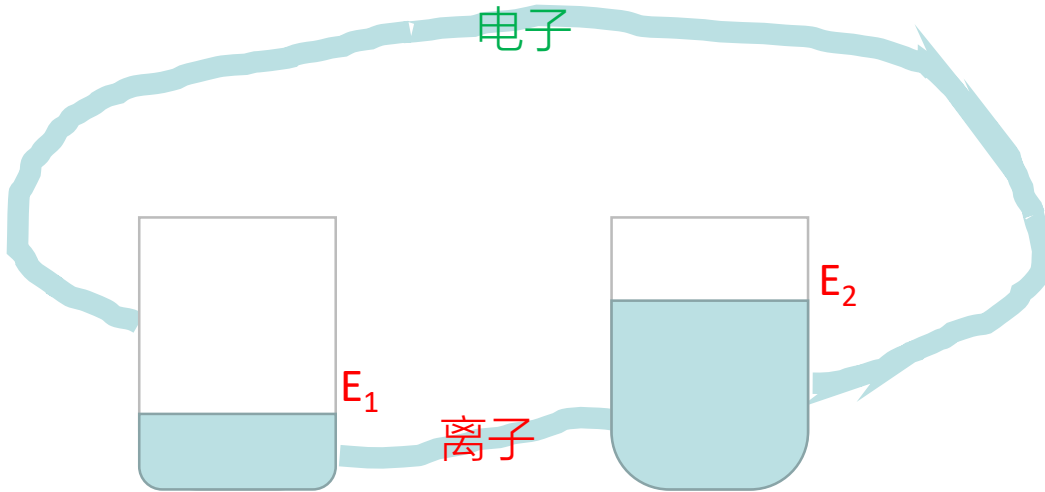
电位	水位
电流	水流流速

通俗类比：

为了水位调节到想要的高度差
调节并记录水流流速

电化学上：

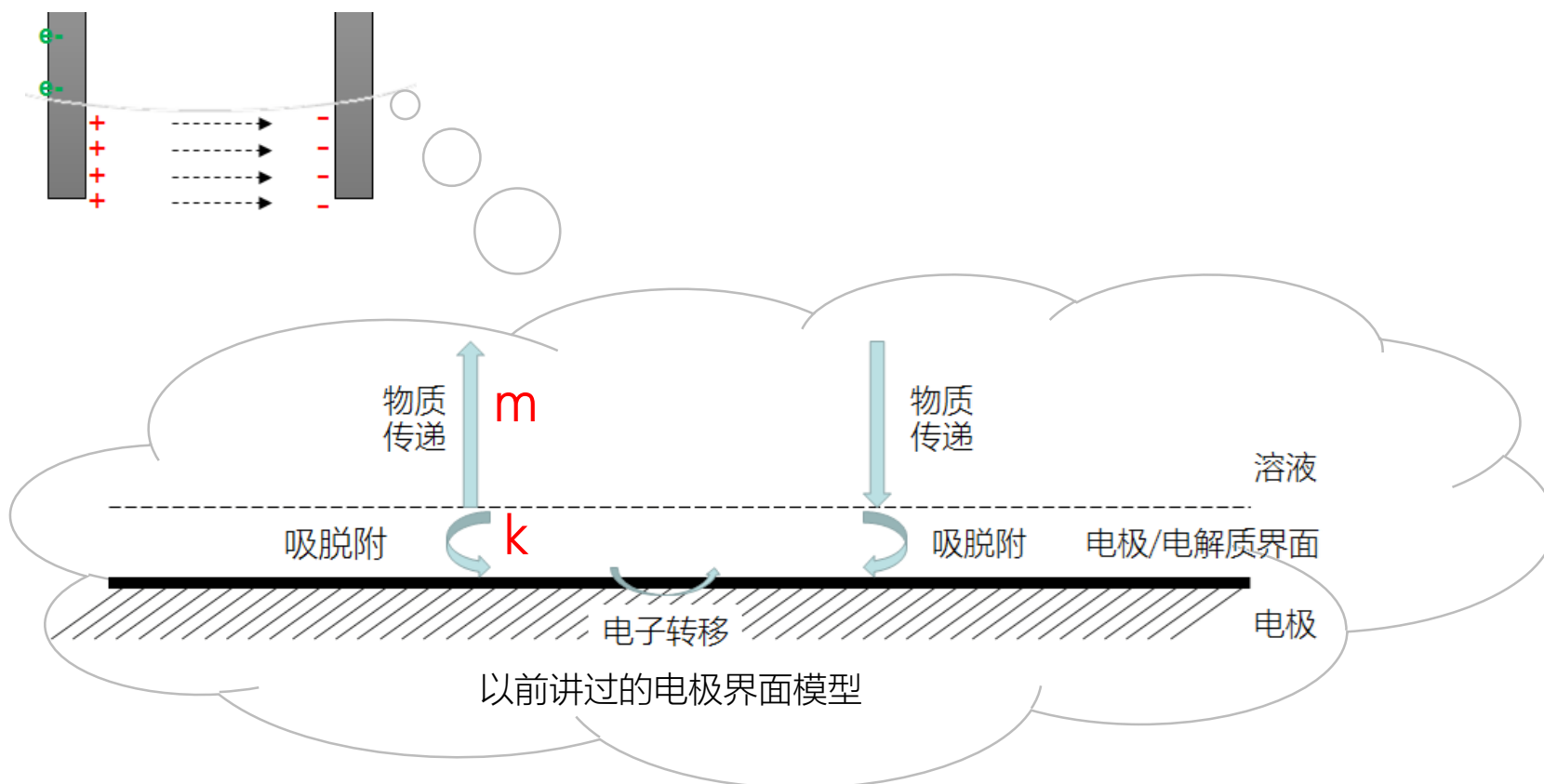
为了电位差和时间线性变化
调节并记录这个时候的电流



电流 i.e. 反应速度取决于：动力学k（界面）+ 物质传输m（溶液到界面）

CV原理

- 再来说说model (微观)

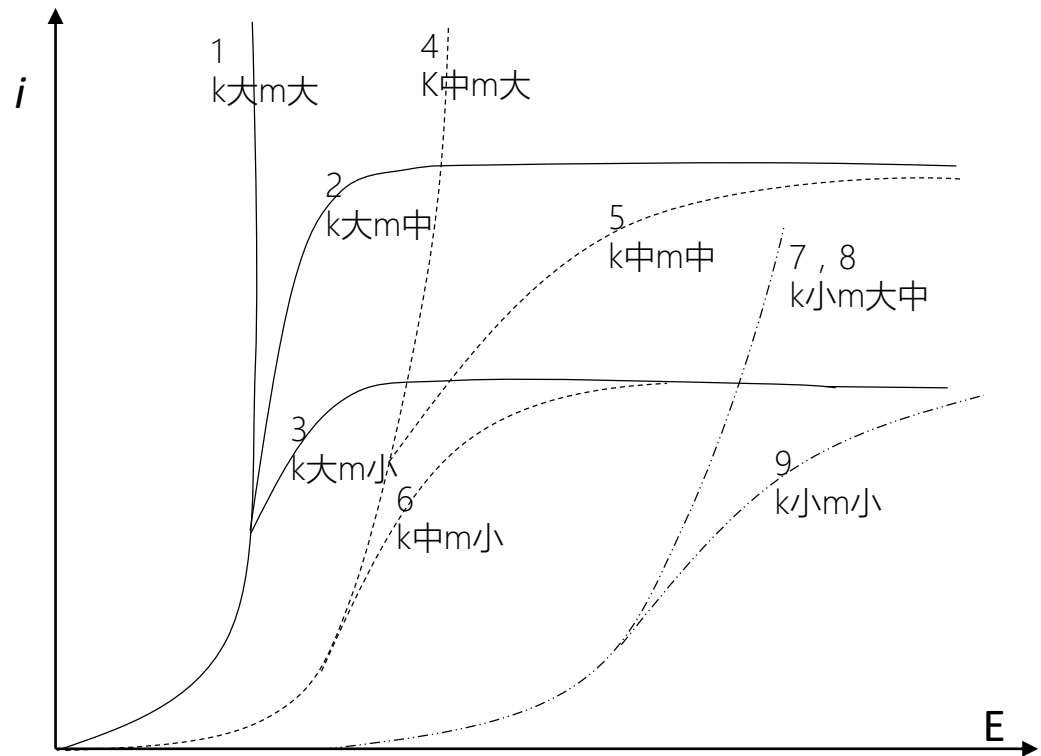


CV原理

- 电流 i vs. 电压 E
 - 电流 i .e. 反应速度取决于：动力学 k + 物质传输 m



动力学 k (电荷迁移)
和物质传输 m 对电
流-电位曲线的影响



CV实验该怎么做？
实验参数都设置了什么？

CV参数设置

Cyclic Voltammetry

Default Save Restore OK Cancel

Estat IFC1000-08175

Test Identifier

Output File

Electrode Area (cm²)

Notes...

Initial E (V) vs Eref vs Eoc

Scan Limit 1 (V) vs Eref vs Eoc

Scan Limit 2 (V) vs Eref vs Eoc

Final E (V) vs Eref vs Eoc

Scan Rate (mV/s)

Step Size (mV)

Cycles (#)

I/E Range Mode Auto Fixed

Max Current (mA)

IRComp None PF CI

PF Corr. (ohm)

Equil. Time (s)

Init. Delay Off Time(s) Stab. (mV/s)

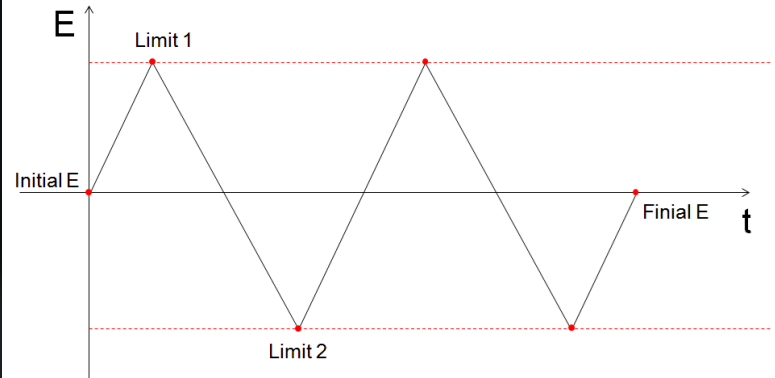
Conditioning Off Time(s) E (V)

Sampling Mode Fast Noise Reject Surface

Advanced Pstat Setup Off

Electrode Setup On

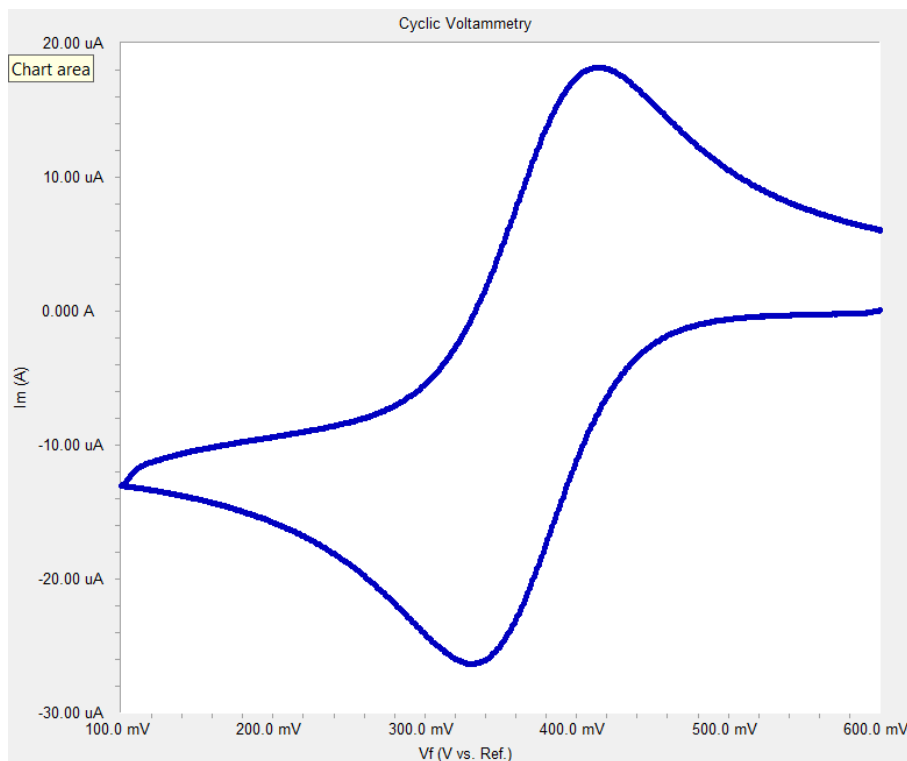
定义三角波



循环伏安CV
结果说明了什么？

你会得到什么样的CV结果？

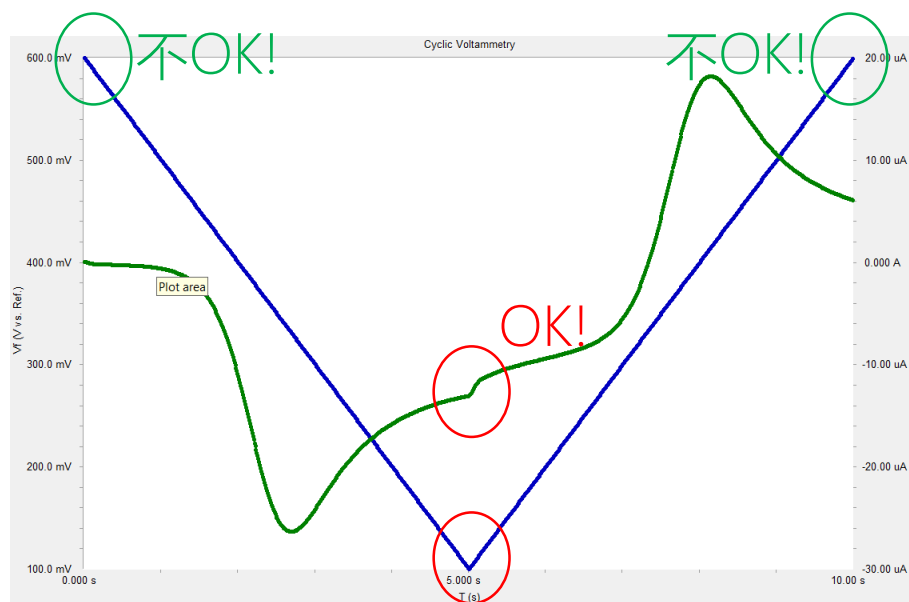
- 最常见CV（可逆反应k很大）



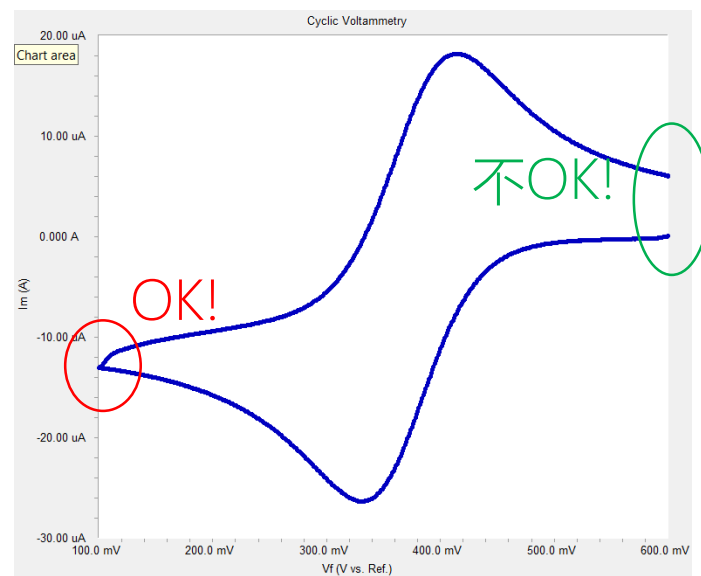
Pt electrode
1M NaCl 10 ml
+200 ul 0.1M FeCN_6 [2mM $\text{Fe}(\text{CN})_6$]
+200 ul 0.5M H_2SO_4 [10 mM H_2SO_4]

CV曲线闭合？

- 电压连续电流连续
- 电压不连续电流不连续(可能交叉但不重合)

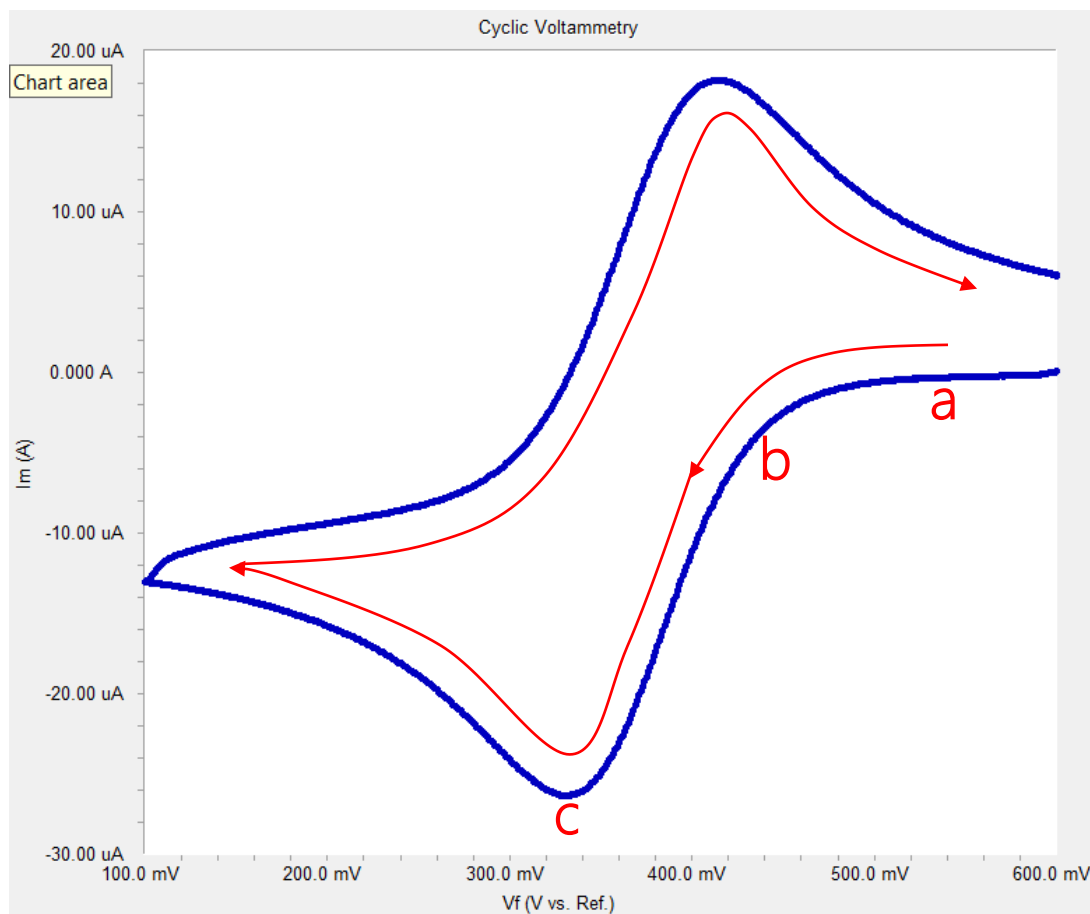


E or i vs. t



E vs. i

CV结果分析与讨论



定性：

a. 非法拉第电流

- 双电层电流

b. 动力学控制

- E

c. 传质控制

- D, A, C, v

表面浓度

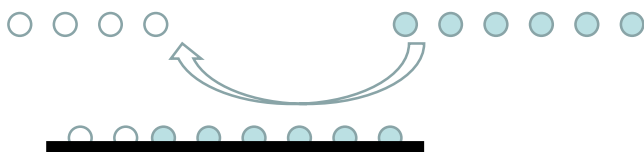
● 反应物浓度

○ 产物浓度

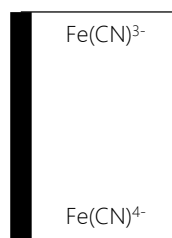
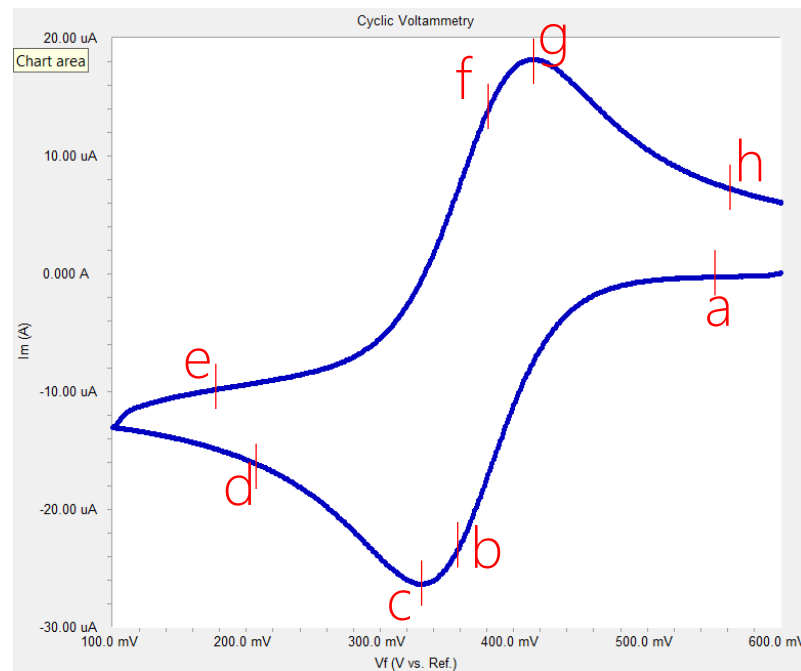
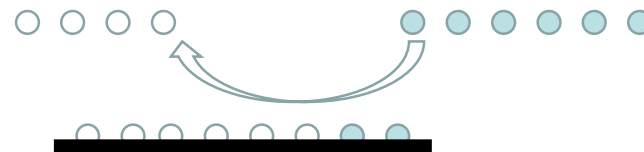
开始



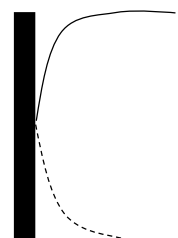
中期



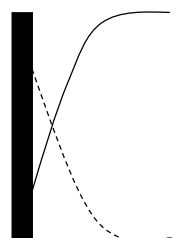
后期



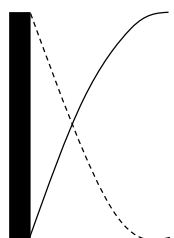
(a)



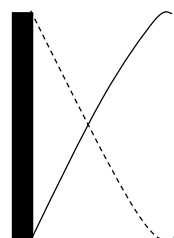
(b)



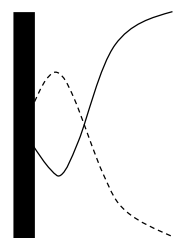
(c)



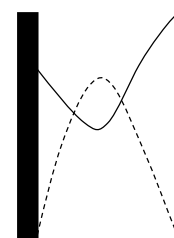
(d)



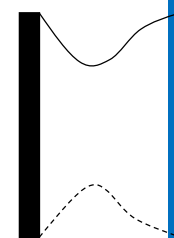
(e)



(f)



(g)



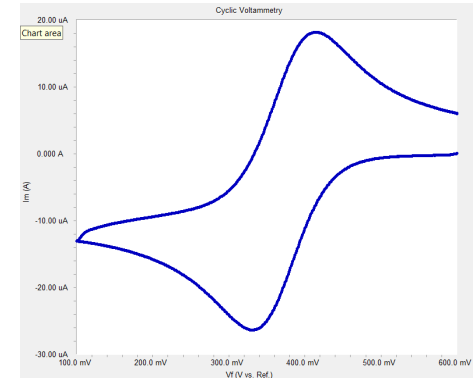
(h) ¹⁷

峰电流

$$i_{p,c} = -2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} c_o^* \nu^{1/2}$$

★ 要点：对于可逆反应

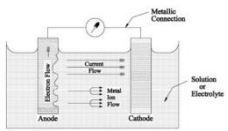
- a. 峰电流 i_p 与扫速 ν 呈正比
 - 可以用于计算转移电子数 n 或者扩散系数 D
- b. 峰电位与扫速无关
 - 扫速越大 ΔE 越大（IR补偿）
- c. 峰电位 $\Delta E \approx 60/n$ mV
 - 通常来说1电子反应 ΔE 大于60
 - 影响因素
- d. 电量 $Q_a/Q_c \approx 1$
 - 用于鉴定可逆性，通常 < 1



番外篇

- 不同产物
 - H_2 析出
 - 钝化膜形成
- 不同电极
 - Size (超微电极/多孔电极)
 - 滴汞电极
- 准可逆/不可逆反应
- 多步反应*





基础电化学原理及技术系列讲座

下次预告：电化学测试技术之 电化学阻抗谱

电化学技术交流群
已满群

