

苏州大学物理学院（能源学院）2011级新能源材料与
器件本科班 《电极过程动力学基础》讲义

第四节 电化学步骤动力学方程

徐艳辉 博士

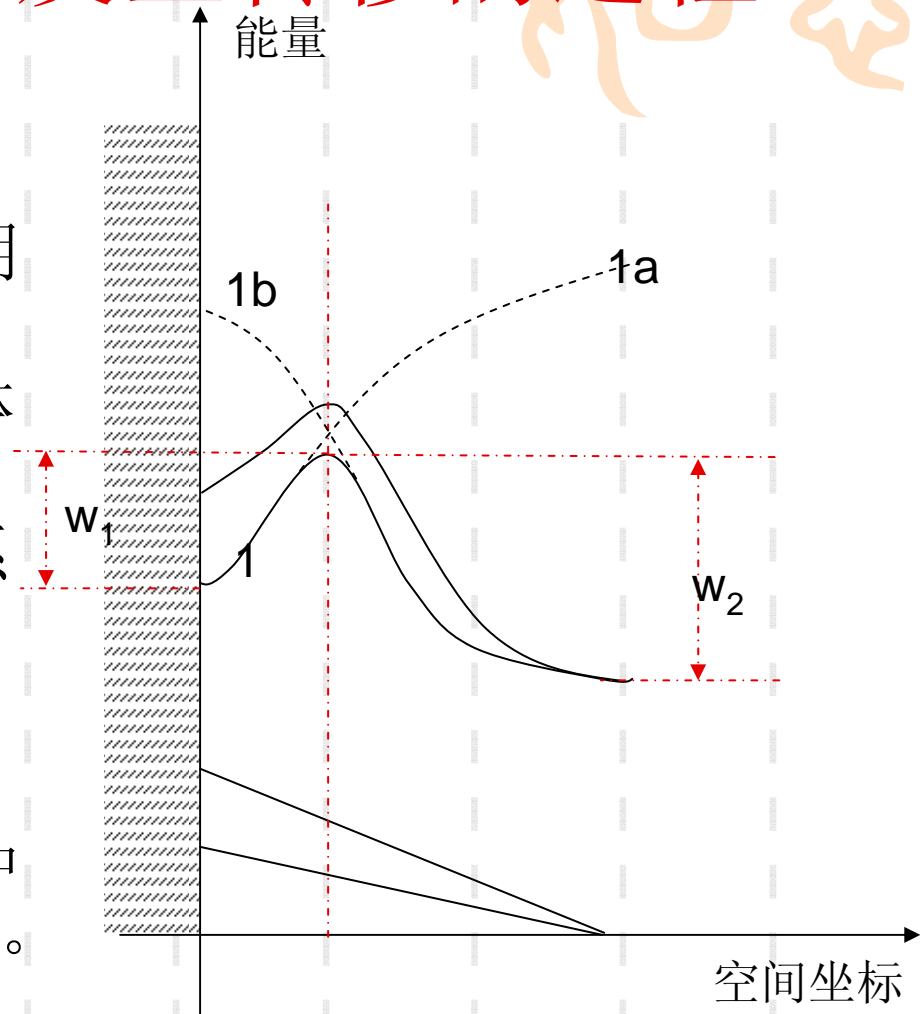
苏州大学 化学电源研究所

xuyanhui@suda.edu.cn



离子转移的势能曲线： 正电荷离子在界面发生转移的过程

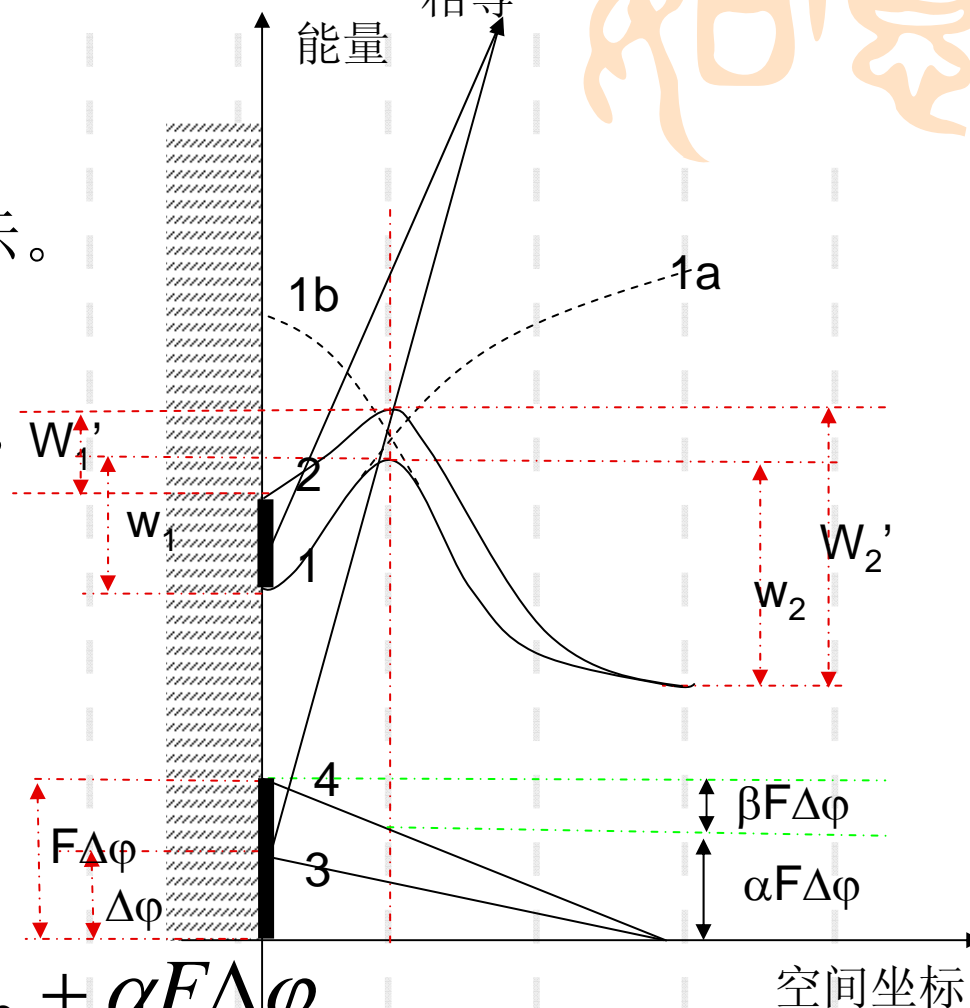
- $O + e \leftrightarrow R$, 例子, 如
 $Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$
- 某一电势下的反应能量坐标用曲线1表示,
- 曲线1a代表反应物O脱离原体系的能量坐标,
- 1b代表产物R脱离其所在体系的能量坐标,
- 在曲线1的最高点, O具有最大的势能。
- 此时阳极反应的活化能为图中的 W_1 , 阴极反应活化能为 W_2 。



势能曲线：续

***这两个大小相等，我没有画好这个图，看起来不相等

- 假设双电层可以用Helmholtz-Perrin结构近似；
- 当电极电位变化 $\Delta\phi$ 时，紧密层中新的电势曲线，如曲线3所示。
- 电位的变化引起势能的改变，改变大小为 $F\Delta\phi$ ；引起原能量坐标的相应线性位移(移动大小由曲线4决定)，新的能量曲线，如曲线2所示。
- 在固体电极位置，能量移动了 $F\Delta\phi$ ，但是势能最高点移动的是 $F\Delta\phi$ 的某个分数
- 电极电位改变 $\Delta\phi$ 后，阳极反应和阴极反应活化能变为



$$W_1' = W_1 - \beta F \Delta \phi \quad W_2' = W_2 + \alpha F \Delta \phi$$

- 此外， $\alpha + \beta = 1$ α, β 意义：分别代表电极电位变化对阴极反应和阳极反应的影响程度，分别称为阴极反应的传递系数与阳极反应的传递系数

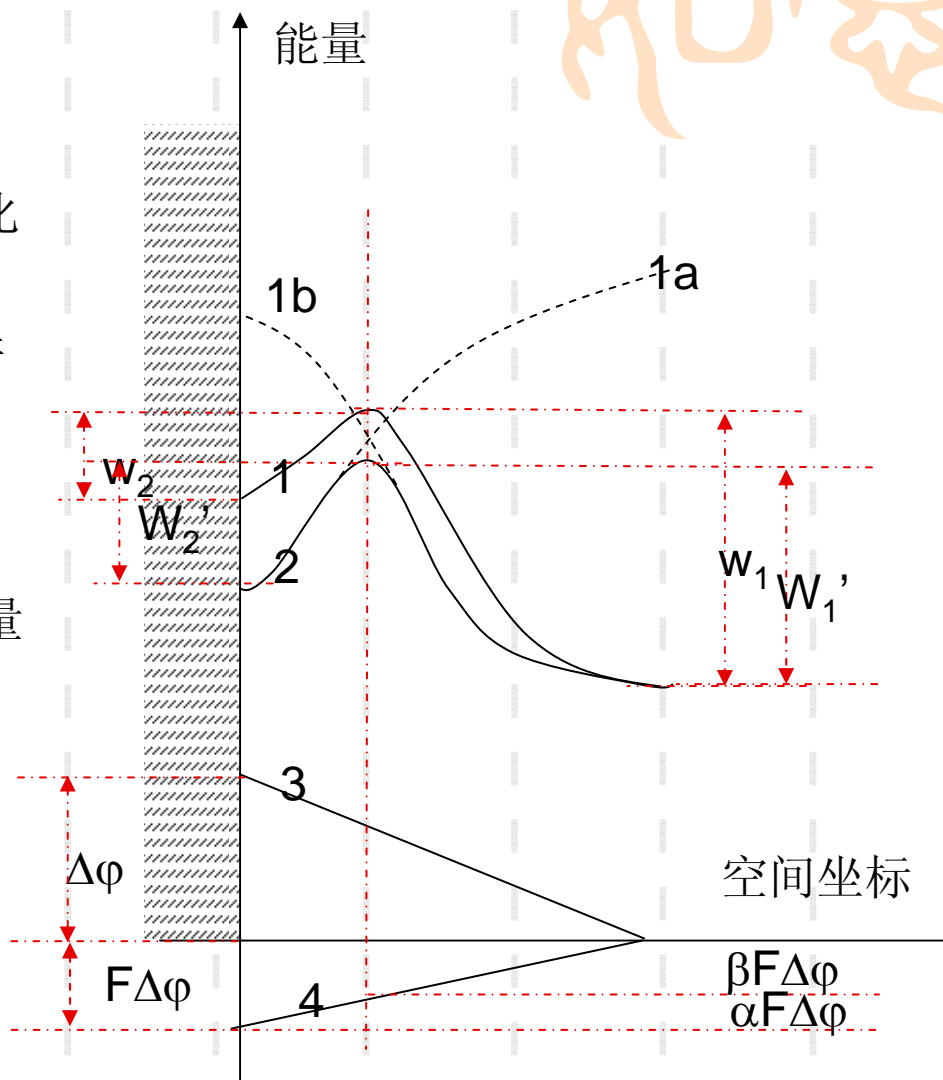
电子电荷在界面转移的势能曲线

曲线1代表电极电位变化之前的电子势能坐标；曲线1a和1b分别代表电子从电极上和从溶液中逸出时的势能变化；阳极反应活化能为 W_1 ，阴极反应活化能为 W_2 。

当电位变化 $\Delta\phi$ 后，新的电位分布如曲线3所示，新的势能如曲线4所示，注意，电子带负电荷。

曲线4和曲线1叠加，得到新的电子转移能量坐标，即曲线2。

改变电极电势对阳极反应与阴极反应活化能的影响与前面的分析一致。



上述势能曲线的局限性

- 实际反应不仅仅是某个荷电粒子的转移，如 $\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$ ，还涉及到离子的转移、新界面的形成；
 - 上述提到的势能曲线表示的应当是整个反应体系的势能变化，而不应当是某个反应粒子的势能变化；
 - 上述图像不能确切的说明电极反应的活化过程、中间态产物和反应活化能；
 - 传递系数的物理意义不明确。
- 但是：在目前，还没有比上述方法更加合理的方法了，目前，只能采用上述方法，属于无奈之举。

势能曲线的局限性：续

不管中间的细节如何.....



动力学方程

J OM Bockris, Modern Electrochemistry, p1042, 查全性的电极过程动力学导论，周仲柏的电极过程动力学基础教程都有推导，建议：先看周仲柏的，再看Bockris的。

对于反应



设，在电势坐标的零点（ $\varphi^0=0$ ），阳极反应与阴极反应活化能为 W_1^0 、 W_2^0 ，此时阳极反应速度为

$$v_a^0 = k_a^0 c_R = z_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0}{RT}\right)$$

阴极反应速度为

$$v_c^0 = k_c^0 c_O = z_c c_O \exp\left(-\frac{W_2^0}{RT}\right)$$

$$v_a^0 = k_a^0 c_R = z_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0}{RT}\right)$$

$$v_c^0 = k_c^0 c_O = z_c c_O \exp\left(-\frac{W_2^0}{RT}\right)$$

电势标零点时的反应速度常数

$$k_i^0 = z_i \exp\left(-\frac{W_i^0}{RT}\right)$$

称为频率因子、指前因子，根据Bockris书中阐述，它的具体形式可能是

$$z = \frac{kT}{h}$$

电流形式：

如果电位变化 $\Delta\phi = \phi - \phi_0 = \phi$ ，则电位 ϕ 下的活化能为

$$W_1 = W_1^0 - \beta n F \phi$$

$$W_2 = W_2^0 + \alpha n F \phi$$

$$i_a^0 = nF v_a^0 = nF k_a^0 c_R = nF z_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0}{RT}\right)$$

$$i_c^0 = nF v_c^0 = nF k_c^0 c_O = nF z_c c_O \exp\left(-\frac{W_2^0}{RT}\right)$$

电位 $\phi_0 = 0$ 时的单向绝对反应速度。

$$i_a = nF v_a = nF k_a c_R = nF z_a c_R \exp\left(-\frac{W_1}{RT}\right)$$

$$= nF z_a c_R \exp\left(-\frac{W_1^0 - \beta n F \phi}{RT}\right) = nF \left(z_a \exp\left(-\frac{W_1^0}{RT}\right) \right) c_R \exp\left(\frac{\beta n F \phi}{RT}\right)$$

$$= nF k_a^0 c_R \exp\left(\frac{\beta n F \phi}{RT}\right) = i_a^0 \exp\left(\frac{\beta n F \phi}{RT}\right)$$

- 对于阴极反应，同样推导方法，最后得到

$$\begin{aligned}
 i_c &= nFv_c = nFk_c c_o = nFz_c c_o \exp\left(-\frac{W_2}{RT}\right) \\
 &= nFz_c c_o \exp\left(-\frac{W_2^0 + \alpha nF\varphi}{RT}\right) = nF\left(z_c \exp\left(-\frac{W_2^0}{RT}\right)\right) c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right) \\
 &= nFk_c^0 c_o \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right) = i^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF\varphi}{RT}\right)
 \end{aligned}$$

对数形式为：

$$\Delta\varphi = \varphi = -\frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a^0 + \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a$$

对于阳极反应

$$\Delta\varphi = \varphi = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c^0 - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c$$

对于阴极反应

当一个电化学体系形成以后，体系存在平衡电位，标记为 $\varphi_{\text{平}}$ 。前面推导公式时，人为规定了零坐标电位点为 $\varphi_0=0$ 。现在，直接让 $\varphi_{\text{平}}=\varphi_0=0$ ，引入超电势（过电位）的概念，于是，阳极过电位为 $\eta_a = \varphi - \varphi_{\text{平}}$

阴极过电位为 $\eta_c = \varphi_{\text{平}} - \varphi$

***注意阳极过电位和阴极过电位的定义方式差别

上述四个公式指的是阳极反应与阴极反应的单向绝对反应速度，不是外电路我们用通常的电流表测量的净电流。

利用过电位的概念，前边的方程重新组织，于是，
阳极反应和阴极反应分别为

$$\eta_a = \varphi = -\frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a^0 + \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a$$

$$\eta_c = \varphi_{\text{平}} - \varphi = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c$$

代表平衡电位下阳极反应与阴极反应的绝对数值，即反应体系处于平衡的条件下阳极与阴极反应的绝对速度。此时外电路净电流=0，因此

$$i_a^0 = i_c^0 = i^0$$

于是

$$\eta_a = -\frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i_a$$

电化学步骤的基本动力学参数包括：
传递系数、平衡电位下的交换电流密度以及交换的电子数。

$$\eta_c = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i^0 + \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i_c$$

传递系数主要由电极反应类型决定，与反应物浓度关系不大； i^0 与参与反应的粒子浓度有关，浓度的变化会引起 i^0 与 $\varphi_{\text{平}}$ 的改变。提到 i^0 ，必然同时提到各种粒子的平衡浓度，使用起来不方便。

$$i_a = i^0 \exp\left(\frac{\beta nF \eta_a}{RT}\right) \longleftrightarrow \text{指数形式} \quad i_c = i^0 \exp\left(\frac{\alpha nF \eta_c}{RT}\right)$$

标准反应速度常数（电极反应速度常数）

- 交换电流与参与反应粒子浓度有关，使用不方便，因此提出了这个参数。
- 标准平衡电势 $\varphi_{\text{平}}^0$ 与反应组分的浓度无关，在标准平衡电位时反应速度方程为

$$\begin{array}{ccc}
 i_a = nFk_a^0 c_R \exp\left(\frac{\beta nF \varphi_{\text{平}}^0}{RT}\right) = nFK_a c_R & & k_a^0 \exp\left(\frac{\beta nF \varphi_{\text{平}}^0}{RT}\right) = K_a \\
 i_c = nFk_c^0 c_O \exp\left(-\frac{\alpha nF \varphi_{\text{平}}^0}{RT}\right) = nFK_c c_O & & k_c^0 \exp\left(-\frac{\alpha nF \varphi_{\text{平}}^0}{RT}\right) = K_c \\
 \text{平衡态} \longrightarrow i_a = i_c & \xrightarrow{\text{标准平衡态下}} & c_O = c_R
 \end{array}$$

$$K_a = K_c = K$$

标准反应速度常数，意义：当电极电位为标准平衡电位，参与反应的粒子浓度为单位浓度时电极反应进行的速度，单位为cm/s。

标准反应速度常数

- 推导K时采用了标准体系，但是由于它是一个有确切物理意义的常数，因此它对非标准体系同样适用，这样，更加一般的电化学步骤基本动力学方程为

$$i_a = nFKc_R \exp\left(\frac{\beta nF}{RT}(\varphi - \varphi_{\text{平}}^0)\right)$$

$$i_c = nFKc_O \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi_{\text{平}}^0)\right)$$

很多研究者不太喜欢去计算他所研究的对象的标准反应速度常数，我建议大伙将来尝试一下.....

i^0 和K的关系

- 注意:
- 交换电流指的是平衡电位下体系的动力学特征;
- 标准反应速度常数是标准平衡条件下的动力学特征。
- 在 $\varphi = \varphi_{\text{平}}$ 时, $i_a = i_c = i^0$, 基于前面的方程, 有

$$i_a = i_c = i^0 = nFKc_O \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi_{\text{平}} - \varphi_{\text{平}}^{0'})\right) = nFKc_R \exp\left(\frac{\beta nF}{RT}(\varphi_{\text{平}} - \varphi_{\text{平}}^{0'})\right)$$

根据Nernst方程, 存在 $\varphi_{\text{平}} - \varphi_{\text{平}}^{0'} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{c_O}{c_R}\right)$ 如果忽略活度系数, 那么 $\varphi_{\text{平}}^{0'} = \varphi_{\text{平}}^0$
将*式代入**式中, 得到

$$i^0 = nFKc_O^{1-\alpha} c_R^\alpha \quad ***$$

已知K和 α , 可以计算任意浓度下的交换电流数值。该方程只适合于基元反应, 即



这个反应中不包含子步骤。此外要注意, Nernst公式中浓度单位为mol/L, 而***公式中浓度单位为mol/cm³, 因此, 对于不溶的独立相, 浓度需要用 $1 \times 10^{-3} \text{mol/cm}^3$ 代入。

作业题

- 平衡条件下，电子电荷在界面发生转移时的能量坐标曲线，标记出电位变化 $\Delta\phi$ 时新的能量坐标曲线，标记出相应参数，给出活化能，推导出电位变化 $\Delta\phi$ 时的反应速度方程。
- 阳极过电位定义
- 阴极过电位的定义
- 标准反应速度常数含义
- 交换电流的含义
- 交换电流与标准反应速度常数的关系式推导。