



第十四节 分散层电位的 影响

徐艳辉 博士
苏州大学 化学电源研究所

本节内容，打算将来考研的同学，仔细看看就行了

位于何处的反应粒子直接参与电 化学步骤？

■位于紧密层外表面的粒子。反应粒子和电极表面直接接触以后才会发生电极反应，电化学反应的反应区是指从电极表面开始向溶液一侧延伸不超过离子有效半径这一区域，一般就认为紧密层区域

■在前面推导电化学反应公式时，采用的表面浓度，是指扩散层与双电层界面处的浓度，推导时实际上假设了双电层就是由紧密层组成。

■如果双电层是由紧密层和分散层组成，理论上推导时应当利用紧密层和分散层界面处的浓度，但是这是不可能实现的

■如果考虑分散层电势降，如何对前边的动力学方程加以矫正呢

■ 答：考虑紧密层和分散层界面处的电位 ψ_1 就行了，也就是说，前边推导时讨论电极电位对反应速度的影响，实际上是讨论的跨越紧密层的电位差 $\phi - \psi_1$ 对电极反应速度的影响。是紧密层的电位差决定电极反应速度的。

简单的推导

活化能的变化

$$W_1 = W_1^0 - \beta nF(\varphi - \psi_1)$$

$$W_2 = W_2^0 + \alpha nF(\varphi - \psi_1)$$

根据Boltzman分布，参与反应粒子浓度为

$$c^* = c^0 \exp\left(-\frac{zF\psi_1}{RT}\right)$$

意义：是指紧密层与分散层的边界处的浓度，此处的 c^0 ，严格讲也不是液相本体浓度，而是分散层与扩散层边界处的浓度。

$$I_c = i_c - i_a$$

阴阳极反应动力学方程

$$\begin{aligned} i_a &= nFk_a^0 c_R^* \exp\left(\frac{\beta nF}{RT}(\varphi - \psi_1)\right) \\ i_c &= nFk_c^0 c_O^* \exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \psi_1)\right) \end{aligned}$$

小写的电流字母，表示的是绝对阳极和阴极反应速度

外电流与电极电位的关系是 $I_c = i_c - i_a$

或者

$$I_a = i_a - i_c$$

简单讨论极限情况

$I_c \gg i^0$, 此时可以忽略逆反应, 于是 $I_c = i_c$

利用前面的Boltzman方程和动力学公式, 最终得到

$$I_c = nFk_c^0 c_O^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \varphi\right) \exp\left(-\frac{F}{RT} (z_O - \alpha n) \psi_1\right)$$

一般, 带电粒子所带电荷数不小于反应中转移的电荷, 即

$$z_O \geq n$$

直观上可以看出, 最后一项指数项中是负值。分散层电位的存在会降低阴极还原反应的电流

$$I_c = nFk_c^0 c_o^0 \exp\left(-\frac{\alpha n F}{RT} \varphi\right) \exp\left(-\frac{F}{RT} (z_o - \alpha n) \psi_1\right)$$

对数形式为

$$-\varphi = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(nFk_c^0 c_o^0) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln I_c + \frac{z_o - \alpha n}{\partial n} \psi_1$$

$$-\varphi = A + \frac{RT}{\alpha n F} \ln I_c + \frac{z_o - \alpha n}{\partial n} \psi_1$$

考虑

$$\eta_c = \varphi_{\text{平}} - \varphi$$

$$\eta_c = A' + \frac{RT}{\alpha n F} \ln I_c + \left(\frac{z_o - \alpha n}{\partial n} \right) \psi_1$$

一般，这一项大于0。

???提问，从这个公式可以看出分散层电位降是如何影响反应的呢？

如何更加深入的理解“直观上可以看出，最后一项指数项中是负值。分散层电位的存在会降低阴极还原反应的电流”这句话

根据boltzman方程 $c^* = c^0 \exp\left(-\frac{zF\psi_1}{RT}\right)$

分散层电位变负，“表面浓度”增大，利于反应；

分散层电位 ψ_1 变负，则 $\phi - \psi_1$ 变正这不利于阴极反应

但是前者正比于 $\exp\left(-\frac{zF}{RT}\Delta\psi_1\right)$

后者正比于 $\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\Delta\psi_1\right)$

因为 $z \geq \alpha n$

于是，前一项影响大，分散层电位变负有利于阳离子还原

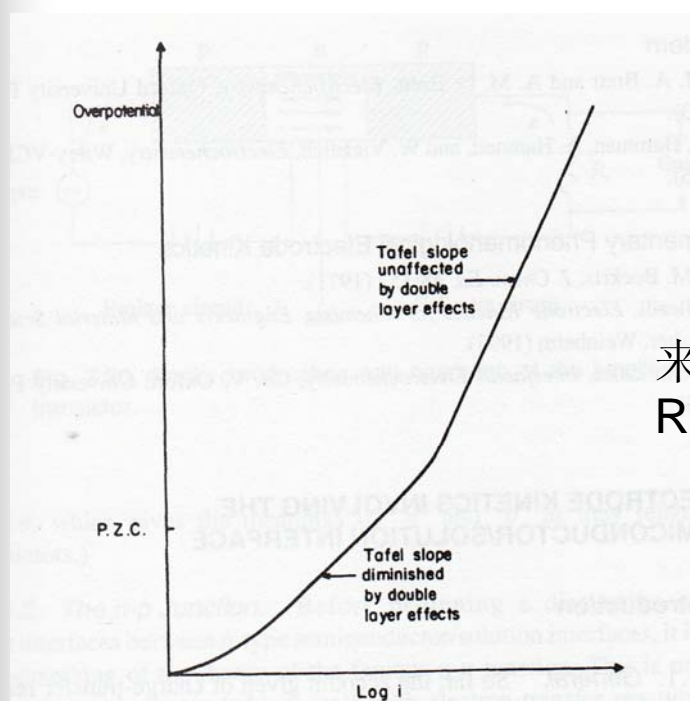
如果 $z = n \quad \alpha = 0.5$

那么 $\eta = \text{const} + \frac{2RT}{nF} \ln I + \psi_1$

提问学生：这里面又是假设又是如果，不断的变换公式的目的是什么

$$\eta = \text{const} + \frac{2RT}{nF} \ln I + \psi_1$$

从公式看出，由于分散层电位的影响，相同的过电位下，电流变小。从图7.19可以看出分散层电位降对Tafel曲线的影响



来自于
Reddy Modern Electrochemistry

Fig. 7.19. The existence of the region of diffuse charge in the electrified interface has an effect on the Tafel relation, making it change the slope and deviate from linearity.

如果反应粒子是中性的

■ 此时
$$\eta_c = A' + \frac{RT}{\alpha n F} \ln I_c - \psi_1$$

分散层电位的变化不影响反应点位置反应粒子浓度，情况与前面相反，电极电位不变，分散层电位变正，导致界面电位差变负，还原反应速度加快。

如果反应粒子是带负电的，对于阴离子的还原反应，分散层电位降的影响与对中性粒子反应物相同，但是幅度更大。