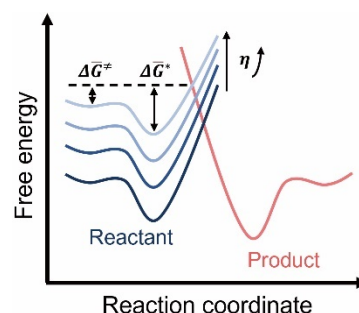


Introduction to Electrocatalytic Kinetics

Yifei Xu, Hanwen Yang, Xiaoxia Chang, Bingjun Xu*

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

Abstract: Electrocatalytic reactions and processes are expected to be major drivers in society's shift toward renewable energy and chemicals. Electrocatalytic kinetic analysis is an accessible and informative technique to interrogate reaction mechanisms and establish structure–activity relationships. In this tutorial, we discuss general procedures, implicit assumptions, and potential pitfalls when conducting the Tafel analysis in the context of three widely investigated electrocatalytic reactions, i.e., the electrochemical CO₂, CO, and O₂ reduction reactions. Basic concepts and relations among key thermodynamic and kinetic variables are also covered to help interpret the activation parameters of electrochemical reactions.



Key Words: Electrocatalysis; Reaction kinetics; Electrochemical activation parameter

电催化动力学简介

许义飞, 杨瀚文, 常晓侠, 徐冰君*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 电催化过程是实现社会向可再生能源与化学品转型的主要驱动力之一。电催化动力学分析是探索反应机理和建立电催化剂构效关系行之有效的方法。本文将通过三个广泛研究的电催化反应：电化学 CO₂、CO 还原反应和氧还原反应，探讨 Tafel 分析的普遍过程、隐含假设以及需要注意的问题。此外，本文将介绍电化学反应活化参数的基本概念和关键热力学、动力学变量之间的关系。

关键词: 电催化；反应动力学；电化学活化参数

中图分类号: O643

1 引言

随着可再生电能的不断普及，电催化转化成为了实现能源转换和绿色化学合成最有前景的途径之一。众多电催化转化过程正处于全球向低碳经济转型的研究前沿，例如氢氧化/析出反应(HOR/HER)¹、氧还原/析出反应(OOR/OER)²、氮氧化/还原反应(NOR/NRR)³和二氧化碳/一氧化碳还原反应(CO₂RR/CORR)⁴等。上述反应均发生在

固体电催化剂与电解质的界面，对反应机理和动力学相关步骤的认识与探讨是理解催化剂构效关系并进一步设计新催化剂的必要前提。这些重要的电催化反应涉及到多步电子、质子转移过程且可能存在多种反应中间体。尽管诸多先进技术已被应用于电催化的表征，双电层的复杂性仍然使得针对电催化液-固界面的原位表征相比于热催化中常见的气-固界面更加具有挑战性。但与热催

Received: October 20; Revised: November 21, 2022; Accepted: November 21, 2022; Published online: November 24, 2022.

*Corresponding author. Email: b_xu@pku.edu.cn.

This work is supported by the Beijing National Laboratory for Molecular Sciences.

北京分子科学国家研究中心资助

化相似的是,动力学分析是机理研究中一种行之有效并且可包含丰富信息的方法。

电催化反应中的动力学分析不仅包含传统热催化系统中的复杂性,还存在着一些独有的特征。与典型的多相催化反应相同,电极介导的电催化反应也涉及三个步骤:反应物在催化剂表面的扩散和吸附,表面反应,产物从催化剂表面的脱附和扩散。因此多相热催化中的概念和相关考量同样适用于电催化,例如反应物与中间体在催化位点上的竞争吸附和催化位点的毒化。电催化最重要的特征是研究者可以通过改变电极电势(即电极中电子的活度)来调控反应速率。由于在大多数基于液体或聚合物电解质的电化学反应体系中温度可以变化的范围较窄,电极电势成为了电催化动力学分析中的主要变量。Tafel斜率,即反应速率(电流)对电势变化的响应,是推测反应机理和判断决速步骤(rate-determining step, RDS)的关键实验证据。其他诸如反应级数和活化能等动力学参数在电催化文献中鲜有报道,但这些参数包含着丰富的机理信息,在甄别可能的反应途径和探讨局域环境对电极反应动力学的影响时可发挥重要的作用。

本文旨在向初涉足电催化领域的高年级本科生和低年级研究生介绍电催化动力学研究的常规方法、隐含假设和需要注意的问题。作者默认读者已掌握了化学或相关专业本科课程中所涉及的电化学和化学动力学的基础知识。本文主要讨论唯象动力学中最常用的Tafel分析方法,同时也简要介绍电催化动力学中活化参数的定义及其物理含义。

2 唯象电催化动力学分析

2.1 电催化动力学中的Tafel斜率

我们首先列出典型的单电子电化学还原反应(式(1))的速率表达式,为进一步讨论引入相关符号约定和建立理论框架。



其中O代表氧化态反应物, R为还原产物,该反应速率遵循Butler-Volmer (B-V)方程:

$$j = j_0[\exp(-\beta F(E - E^0)/RT) - \exp(-(1 - \beta)F(E - E^0)/RT)] \quad (2)$$

这里 j 与 j_0 分别表示电流密度和交换电流密度, E 与 E^0 为施加的电极电势和标准状态下的平衡电势, F 为法拉第常数, R 为气体常数, T 为绝对温度。应当注意的是, j_0 反映了 $E = E^0$ 时正向(逆向)反应速率(二者相等),其中包含了该条件下反应物种

的活度或表面覆盖度以及活化能等相关信息。严格来讲,B-V方程只能描述外球电子转移反应中偏离 E^0 的电势驱动力对电流密度的贡献,其中蕴含了吸附能和活化能与电势无关的假设。括号内的两项对应于正向与逆向反应,本文定义还原电流为正值,氧化电流为负值⁵,但相反的符号约定也常在文献中使用⁶。 β 被称为对称因子,其数值范围在0到1之间。在Pt催化的HOR/HER反应中拟合得到的 β 值接近0.5⁷,但通常情况下其数值是未知的。在没有准确信息的情况下,通常可假设过电势对正向与逆向反应的贡献均等,即 $\beta = 0.5$,若无特别说明本文将在后续分析中应用该数值。关于对称因子的深入讨论可参考Conway等人的工作及经典电化学教材^{5,8-12}。

对B-V方程的分析通常在两种极限电极电势范围内进行:(i)当电极电势接近 E^0 时,对B-V方程在 E^0 附近做Taylor展开可得:

$$j = -j_0 F(E - E^0)/RT \quad (3)$$

在该范围内电流密度随着电势线性变化,式(3)中的负号表示当 E 大于 E^0 时电流为负值,即氧化电流,与式(2)一致;(ii)当电极电势显著偏离 E^0 且电流仍然受反应动力学控制时,对于还原反应($E < E^0$),式(2)中逆反应项对于总电流密度的贡献可以忽略,因此B-V方程可以化简为:

$$j = j_0 \exp[-\beta F(E - E^0)/RT] \quad (4)$$

可以看出电流密度随着电势呈指数变化, β 可由下式得到:

$$\beta = -RT/F(\partial \ln |j| / \partial E) \quad (5)$$

上式表明对称因子描述了单电子转移反应速率对于电极电势变化的响应。需要注意的是,式(5)只对还原反应有效,为确保 β 为非负值,在氧化反应中需要将负号舍去。式(5)可以整理得到Tafel斜率 b 的表达式:

$$b = -\partial E / \partial \log |j| = 2.303RT/\beta F \quad (6)$$

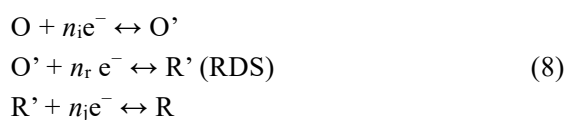
从上述讨论中可以清楚地发现,Tafel斜率只有当反应基本不可逆且仍受动力学控制时才能被确定。当过电势大于120 mV时通常可以满足该条件,因为逆反应占测量速率的1%以下。

大多数有价值的电催化反应涉及多电子转移与化学步骤,使得Tafel斜率有多个可能的值,我们考虑一个 n 电子转移反应:



首先运用准平衡近似推导速率表达式,假定反应机理中某特定步骤为RDS,其他所有步骤都达到准平衡,因此我们可以将多个基元步骤的反应过程简化分析为单个基元步骤,所有平衡步骤

以平衡常数的形式体现在总速率表达式中。对于一个普遍的多电子转移反应过程:



其中 n_i 与 n_j 表示RDS之前与之后的电子转移数, n_r 则定义为RDS的电子转移数,其值为0或1取决于RDS是化学反应还是电化学反应。含多电子转移的基元反应极其少见,因此不在以下讨论中考虑。总的电子转移数为所有基元步骤转移电子数的加和($n = n_i + \nu n_r + n_j$),其中计量系数 ν 表示完成一个总反应所需的RDS转化次数,故总反应速率表达式为:

$$j = j_0 [\exp(-\alpha F(E - E^0)/RT) - \exp(-(n/\nu - \alpha)F(E - E^0)/RT)] \quad (9)$$

式中 $\alpha = n_i/\nu + n_r\beta$ 指转移系数, j_0 和 E_0 分别为总反应的交换电流密度和平衡电势。其中 n_j 没有出现在式(9)中,因为电极动力学分析无法涉及RDS之后的步骤(更严格地说是RDS过渡态之后的过程)。式(9)的形式类似于式(2)的B-V方程,其中 α 与 $n/\nu - \alpha$ 分别取代了 β 与 $1 - \beta$ 。 β 包含的是单电子转移步骤的动力学信息,而 α 则是反映RDS之前的步骤以及RDS自身性质的特征参数,理论上应取非负值。更重要的是, α 可以通过实验测得,而 β 在很多情况下无法得到。式(9)的推导基于如下假设:

(i)只有一个动力学相关的基元步骤,即RDS(反应过程可能包含多个动力学相关步骤而没有单一的RDS¹³);(ii)吸附中间物的表面覆盖度很低,表面位点的竞争可以忽略。当电极电势显著低于 E^0 时可忽略逆向(氧化)反应,则式(9)可简化为:

$$j = j_0 \exp[-\alpha F(E - E^0)/RT] \quad (10)$$

类似于式(5), α 可以通过下式确定:

$$\alpha = -RT/F(\partial \ln j / \partial E) \quad (11)$$

虽然式(11)与式(5)的形式相同,需要强调的是式(5)与式(11)中的 j 分别表示基元反应和总反应的电流密度。多步反应的Tafel斜率为:

$$b = 2.303RT/\alpha F \quad (\alpha = n_i/\nu + n_r\beta) \quad (12)$$

从该方程可以看出,Tafel斜率仅与RDS以及之前的电子转移数有关,然而无法得到RDS过渡态之后步骤的信息。因为在RDS假定下,RDS之后的步骤一般不影响反应动力学,该表述对于热催化和电催化均成立。

Tafel斜率可以提供重要的机理信息,但与反应机理不存在一一对应的关系,即多种反应机理可能对应同样的Tafel斜率值。由于 α 反映了反应历程的固有性质,而Tafel斜率通过对 α 进行简单代数

运算得到,因此二者含有相同的信息。Tafel分析的大致过程是首先做一系列机理假设并推导相应的Tafel斜率,然后将预测值与实验结果比较。简单多步电化学反应Tafel斜率的预期数值总结于表1。

在解释实验测得的Tafel斜率时必须谨慎,因为Tafel分析法虽然能够排除不合理的反应路径从而缩小可能机理的范围,但通常不能确定某种唯一的机理。Tafel斜率最普遍的范围是40–140 mV·dec⁻¹,因此对超出该范围的测量值的解读需要仔细推敲。较小的Tafel斜率表明电极反应活性对电势非常敏感,这可能会导致反应物与/或产物的传质限制,例如在酸性环境下Pt催化的HOR中,Tafel斜率在达到极限电流时变为无限大之前所测得的值约为30 mV·dec⁻¹,表明反应在较低过电势下受到H₂扩散的限制^{7,14}。根据式(12)可知,较低的Tafel斜率表明 n_i 较大或者RDS在反应历程中较为靠后。这样的情况在电催化反应中较为少见,因为在相同过电势下,“电化学驱动力”会随着RDS先前步骤中电子转移数量的增多而增大,使得在反应历程中较为靠后的基元步骤作为RDS的可能性下降¹⁵。这里提到的“电化学驱动力”是指RDS的过电势与其先前步骤累积的热力学驱动力之和。此外,测量得到的Tafel斜率远高于140 mV·dec⁻¹可能是由于吸附步骤为RDS,或反应受到反应物到电催化剂表面的传质限制,这种情况在较高的过电势下尤为常见。

以下我们将阐述如何在三个广泛研究的电催化反应中使用上述推导的公式进行机理分析。由

表1 反应历程与对应的Tafel斜率的理论值

| Table 1 Reaction schemes and expected Tafel slopes. | | | | |
|---|-------|------------|-----------------------|---|
| Reaction scheme ^a | n_i | $n_r\beta$ | α ^b | $b/(mV \cdot \text{dec}^{-1})$ ^c |
| CE | 0 | 0 | 0 | ∞ |
| EC | 0 | 0.5 | 0.5 | 120 |
| EE | 0 | 0.5 | 0.5 | 120 |
| CE | 0 | 0.5 | 0.5 | 120 |
| EC | 1 | 0 | 1 | 60 |
| EE | 1 | 0.5 | 1.5 | 40 |
| ECE | 1 | 0.5 | 1.5 | 40 |
| EEC | 2 | 0 | 2 | 30 |
| EEE | 2 | 0.5 | 2.5 | 24 |
| ECEE | 2 | 0.5 | 2.5 | 24 |
| ECEC | 2 | 0 | 2 | 30 |
| ECECE | 2 | 0.5 | 2.5 | 24 |

^a C represents a chemical step; E represents an electrochemical step; and the bold mark represents the RDS. ^b For simplicity, we take $\nu = 1$ in the following discussion. ^c We assume that $2.303RT/F \approx 60$ mV at room temperature in the following discussion.

于HOR/HER活性测试所使用的RDE方法需要更细致的分析^{7,16}, 因此后续讨论未以该反应为例。CO是CO₂RR中公认的反应中间体, 电化学CORR通常被作为理解多碳(C₂₊)碳氢化合物与含氧化合物(乙烯、乙醇和正丙醇等)生成路径的模型反应。其中有两个关键的机理问题: (i)多碳产物生成中RDS的判定; (ii)多碳产物的选择性控制。围绕第一个问题, 现有文献中已经提出了大量可能的反应路径。CO₂RR和CORR通常在中性或者碱性电解液中进行, 因此水是最有可能的质子供体, 而质子(或者水合氢离子)本身不可能作为反应直接的质子源, 因为其浓度(活度)根本无法维持大多数报道中的电流密度^{4,17}。该观点显著缩小了生成C₂₊产物反应路径中可能RDS的范围, 在此基础上仍可能成为RDS的基元步骤总结如表2: (i)吸附的CO(*CO)与邻近的*CO以Langmuir-Hinshelwood机理发生偶联, 或与溶液中的CO分子(CO_b)以Eley-Rideal机理发生偶联; (ii)*CO与H₂O发生氢化生成*CO(H); (iii)CO-CO偶联产物的氢化; (iv)*CO与表面吸附的*H发生氢化; (v)*(H)CO与*CO/CO_b偶联。在后续讨论中我们将得出RDS不大可能出现在上述反应之后的步骤中, 可能的反应机理可从如下三个实验可获得的变量中进行判别: pH依赖性, Tafel斜率和CO反应级数。

pH依赖性反映了RDS及其先前步骤所涉及的质子转移数。在近期的工作中, 我们在较宽的pH范围内(7.2–13.9)测定了商用Cu催化剂表面CORR生成C₂₊产物的速率^{18,19}, 结果发现反应速率很大程度上不依赖于电解液的pH, 该现象在其他文献中也有所报道^{20,21}。这表明在RDS之前没有质子转移, 此处质子转移包括以质子(水合氢离子)或者水

做为质子源的过程。此外, 过渡态理论表明若质子(水合氢离子)不出现在RDS的前半部分(先于过渡态), 那么它的活度将不会出现在速率表达式中。因此, CORR在中性或者碱性电解液中与pH无关表明了RDS不涉及质子(水合氢离子)转移, 或者包含了以水分子作为质子源发生氢转移, 这一认识将可能的机理范围进一步缩小至表2中列举的M.1-3。

RDS之前的电子转移数可以通过测量的Tafel斜率进行推测, 根据式(12), Tafel斜率可以直接测量*n_i*。我们在最近的工作中分别测定了Cu基催化剂上进行的CORR中各个产物的分电流密度随电极电势的变化, 所有C₂₊产物均有约120 mV·dec⁻¹的Tafel斜率(图1a), 说明了*n_i*值为0, 因此可能的机理被进一步限制在M.1和M.2中。

CO反应级数的解析需要结合动力学与谱学的结果。对于M.1和M.2更详细的分析表明二者的CO反应级数应该分别为二级和一级。此时需要强调的是, 上述的CO反应级数是指*CO而非CO_b, 虽然前者的覆盖度(θ_{CO})无法直接控制, 但CO的分压(p_{CO})属于实验中可以调控的变量。在实验上辨别两种机理需要确定 p_{CO} 与 θ_{CO} 之间的定量关系(图1(b)), 该关系可以通过表面增强红外吸收光谱(SEIRAS)得到。实验结果表明在低 p_{CO} 下*CO反应级数为1, 结合 p_{CO} 与 θ_{CO} 之间的线性关系, 可知机理M.2与实验结果最为相符。

目前为止, Cu催化CORR中一些重要的机理问题仍悬而未决。例如既然RDS出现在反应过程中的早期步骤(第一步电子与质子转移), 动力学分析无法获取RDS之后所有步骤的相关信息, 其中包含了C₂₊产物选择性控制的重要步骤。除此之外, 我们近期的工作通过谱学结果估计出 θ_{CO} 在 p_{CO} 小于1 atm的情况下远低于0.15吸附单层(monolayer, ML)²², 据此可以推断*CO远没有达到吸附饱和(饱和覆盖度为0.5 ML)。因此我们在实验中观察到*CO的反应级数随着 p_{CO} 接近1 atm从一级到零级发生的转变(图1c), 便不能用*CO在表面接近吸附饱和来解释。随后, 我们提出CO与水之间对表面位点的竞争吸附导致了反应级数随 p_{CO} 发生的这种转变, 然而这一假设需要进一步实验测量 θ_{CO} 与 θ_{H_2O} 的数据支持。

2.2 Tafel分析中的传质限制

反应物与产物的传质限制可能会增加Tafel斜率测量与解读的难度, 这在涉及低溶解度气体的反应中尤其明显, 例如CO, CO₂, O₂和N₂等。在较大的过电势下出现传质限制将导致*E*对log|*j*|曲

表2 C₂₊产物反应历程与相应Tafel斜率的汇总¹⁸
Table 2 Summary of reaction schemes for C₂₊ product and corresponding Tafel slopes¹⁸.

| | Reaction scheme | <i>b</i> /(mV·dec ⁻¹) | pH dependent |
|-----|--|-----------------------------------|--------------|
| M.1 | *CO + *CO/CO _b + e ⁻ $\xrightarrow{\text{RDS}}$ *OCCO ⁻ | 120 | No |
| M.2 | *CO + H ₂ O + e ⁻ $\xrightarrow{\text{RDS}}$ *CO(H) + OH ⁻ *CO(H) + *CO + e ⁻ → *C ₂ O ₂ (H) ⁻ or *CO(H) + *CO(H) + e ⁻ → *C ₂ O ₂ (H) ₂ ⁻ | 120 | No |
| M.3 | *CO + *CO/CO _b + e ⁻ → *OCCO ⁻ *OCCO ⁻ + H ₂ O + e ⁻ $\xrightarrow{\text{RDS}}$ *C ₂ O ₂ (H) + OH ⁻ | 40 | No |
| M.4 | H ₂ O + e ⁻ → *H + OH ⁻ *CO + *H $\xrightarrow{\text{RDS}}$ *CO(H) | 60 | Yes |
| M.5 | *CO + H ₂ O + e ⁻ → *CO(H) + OH ⁻ *CO(H) + *CO/CO _b + e ⁻ $\xrightarrow{\text{RDS}}$ *C ₂ O ₂ (H) ⁻ | 40 | Yes |

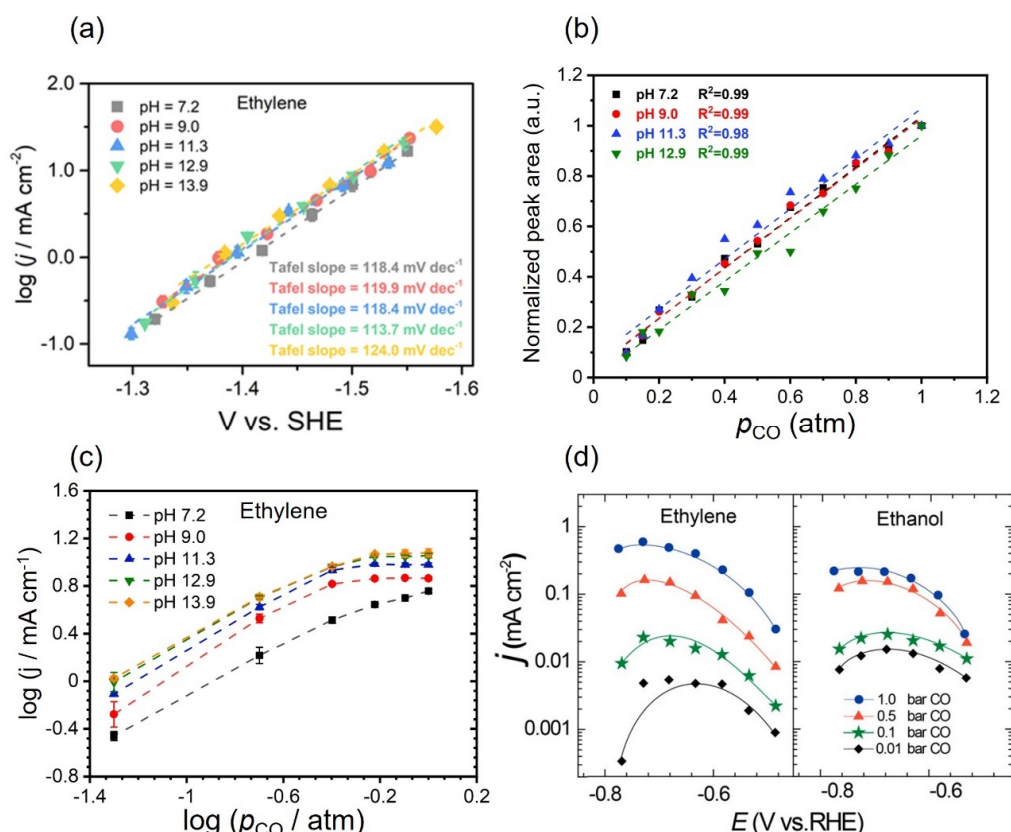


图1 (a)不同pH电解液中乙烯生成的Tafel曲线¹⁸; (b)不同pH电解液中CO在Cu上的吸附等温线¹⁹; (c)乙烯分电流密度的对数与CO分压的对数的关系¹⁹; (d)不同CO分压下乙烯和乙醇的分电流密度²³

Fig. 1 (a) Tafel plots for ethylene formation at different electrolyte pH¹⁸; (b) CO adsorption isotherms on Cu at different electrolyte pH¹⁹; (c) The logarithms of partial current densities for ethylene formation versus logarithms of p_{CO} ¹⁹; (d) partial current density for ethylene and ethanol at various CO partial pressures²³.

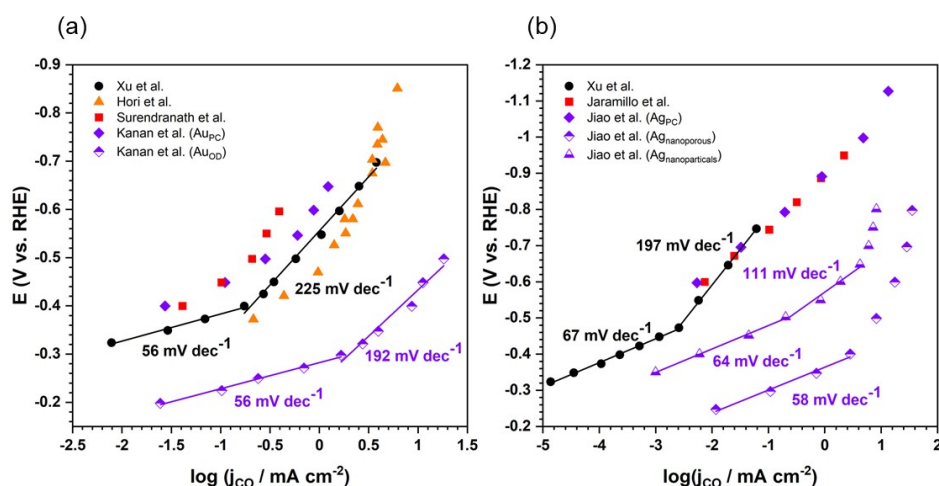


图2 CO₂RR在(a) Au电极; (b) Ag电极上的Tafel斜率²⁴

Fig. 2 Representative Tafel slopes of CO₂RR for (a) Au-electrode; and (b) Ag-electrode²⁴.

线偏离线性, 同时导致表观Tafel斜率大于其真实值(图1d), 因此只有将催化剂负载在气体扩散层, 排除传质限制才能得到可靠的Tafel斜率²³. 传质限制也为在Au和Ag催化剂上进行的CO₂RR的机理研究带来很多困难. 上述例子中(图1a)Tafel斜率在

测量的电势区间内保持恒定的情况并不常见, 在大多数情况下Tafel斜率的值会随着电极电势的变化而改变. Dunwell等人总结了实验测定的Au和Ag表面CO₂RR的Tafel斜率, 如图2所示²⁴. 在Au表面的Tafel斜率表现出对电极电势的高度依赖性

(图2a), 在较低过电势时(小于-0.4 V vs. RHE)始终保持在 $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$, 而在较高的过电势下Tafel斜率大于 $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$; 同时Ag表面CO₂RR的Tafel斜率表现出了与Au一致的变化趋势(图2b)。表3列出了常见的CO₂RR机理以及预期的Tafel斜率。如图3所示, 通过降低电极电势(增加过电势), M.i(表3)中第一步的过渡态(TS1)相对于后续步骤的过渡态(TS2)能量变高。由此可见, 在M.i中随着过电势的增加RDS从第二步转移到了第一步, 这可能导致相应的Tafel斜率从 $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 变为 $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。此外, Chan与合作者²⁵最近提出 β 可能低于0.5从而导致Tafel斜率大于 $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。除了RDS的转移以外, 传质限制也是在较高过电势下Tafel斜率增大的一个潜在原因。当总电流完全由电极上的传质而不是反应速率控制时, 电流密度不会对过电势的变化产生响应, 即Tafel斜率趋近于无穷大。在Dunwell等人给出的分析中, $\partial E/\partial \log|j|$ 数值的改变可能是由于传质影响, 因为其远大于 $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。在较低过电势下测得的Tafel斜率($\sim 60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)反映了反应动力学的真实

情况, 这意味着M.i或M.ii的第二步可能是CO₂RR的RDS。M.i与M.ii的区分则需要比较质子活度 a_{H^+} 或OH⁻活度 a_{OH^-} 的反应级数, 相关的讨论可参考Dunwell等人的工作²⁴。由此可见, Tafel斜率明显大于 $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 时表明电流密度可能受到了传质的影响或者控制, 对这样的实验结果在动力学分析中需要进一步推敲。

2.3 竞争吸附对Tafel斜率的影响

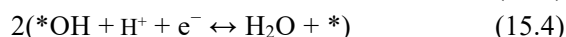
Tafel斜率会受到吸附反应中间体覆盖度的影响, 只有在中间体覆盖度较低的情况下才能通过上述Tafel分析进行机理推测, 因此反应中间体低覆盖度的假设需要有充分的支持。在CORR反应机理的相关讨论中, 由于CO的吸附不涉及任何电子转移, 因此隐含地假定 θ_{CO} 与电势无关。该假设在大部分情况下是可靠的, 因为在SEIRAS中*CO吸附峰的积分面积对电位的依赖性相对较弱, 并且没有探测到其他吸附中间体。将RDS中反应物的活度 a_i 和相应的反应级数 δ_i 显式表达于RDS的速率表达式中如式(13):

$$j = nv^{-1}Fk^0 \prod [a_i]^{\delta_i} \exp[-n_i\beta F(E - E^0)/RT] \quad (13)$$

其中 n 为总反应中的电子转移总数, k^0 为当 $E = E^0$ 时的反应速率常数。实验测得的Tafel斜率实际上包含了表面吸附物覆盖度的电势依赖性^{26,27}, 如式(14):

$$b = [n_i\beta F/(2.303RT) - \sum \delta_i \partial \log \theta_i / \partial E]^{-1} \quad (14)$$

我们以Holewinski等人关于Pt催化ORR的动力学分析为例²⁷, 阐明如何在Tafel分析中考虑覆盖度的影响。以下描述的ORR机理可能不适用于所有体系, 但并不影响动力学分析方法的有效性。考虑一条酸性介质中Pt催化ORR的反应路径, 首先通过质子耦合电子转移(PCET)步骤将O₂还原为*OOH, 然后化学分解为O和OH, 接着通过PCET步骤电化学还原O和OH生成H₂O, 如式(15)所示:



假设第一步是决速步骤, 随后的步骤达到准平衡, 则电流密度可表达为:

$$j = k_1^0 p_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+} \theta_* \exp[-\beta_1 F(E - E_1^0)/RT] \quad (16)$$

其中空位点的覆盖度(θ_*)取决于其他中间体的覆盖度, 假定式(15.2–15.4)是平衡态, 则中间体的覆盖度满足式(17)–(20)中的关系:

$$\theta_* + \theta_{\text{OH}} + \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{OOH}} = 1 \quad (17)$$

$$\theta_{\text{OH}} = (K_4 a_{\text{H}^+})^{-1} \exp[F(E - E_4^0)/RT] \theta_* \quad (18)$$

$$\theta_{\text{O}} = (K_3 K_4 a_{\text{H}^+}^2)^{-1}$$

表3 可能的CO₂RR机理和相应的Tafel斜率²⁴

Table 3 Possible CO₂RR mechanisms and corresponding Tafel slopes²⁴.

| | Elementary step | $b/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})^a$ |
|-------|---|---------------------------------------|
| M. i | $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- + * \leftrightarrow * \text{COOH} + \text{OH}^-$ | 120 |
| | $* \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow * \text{COOH}\cdots \text{H}^+ + \text{OH}^-$ | 60 |
| | $* \text{COOH}\cdots \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow * \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 40 |
| | $* \text{CO} \leftrightarrow \text{CO} + *$ | 30 |
| M. ii | $\text{CO}_2 + \text{e}^- + * \leftrightarrow * \text{CO}_2^-$ | 120 |
| | $* \text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow * \text{COOH} + \text{OH}^-$ | 60 |
| | $* \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \leftrightarrow * \text{CO} + \text{OH}^-$ | 40 |
| | $* \text{CO} \leftrightarrow \text{CO} + *$ | 30 |

^a Expected Tafel slope assuming the corresponding step is the RDS.

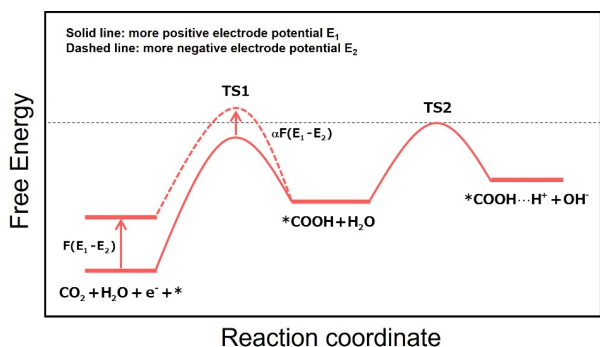


图3 降低电极电势引起RDS变化的示意图
(表3中M.i机理)

Fig. 3 Schematic showing possible RDS shift of M.i in Table 3 by decreasing the electrode potential.

$$\exp[F(2E - E_3^0 - E_4^0)/RT]\theta^* \quad (19)$$

$$\theta_{\text{OOH}} = [K_2^0 K_3^0 (K_4^0)^2 a_{\text{H}^+}^3]^{-1}$$

$$\exp[F(3E - E_3^0 - 2E_4^0)/RT]\theta^* \quad (20)$$

E_i^0 为标准状态下式(15)中每个基元步骤的平衡电势, K_i^0 是在 $E = E_i^0$ 下相应的基元步骤的平衡常数。由此可以得到 θ^* 与电极电势的关系式, 如式(21)所示:

$$\theta^* = \{ (K_4 a_{\text{H}^+})^{-1} \exp[F(E - E_4^0)/RT] + (K_3^0 K_4^0 a_{\text{H}^+}^2)^{-1} \exp[F(2E - E_3^0 - E_4^0)/RT] + [K_2^0 K_3^0 (K_4^0)^2 a_{\text{H}^+}^3]^{-1} \exp[F(3E - E_3^0 - 2E_4^0)/RT] + 1 \}^{-1} \quad (21)$$

根据式(14), 在假定第一步为RDS时Tafel斜率满足式(22):

$$b = [\beta_1 F / (2.303 RT) - \sum \partial \log \theta^* / \partial E]^{-1} = 2.303 RT / F \cdot (\beta_1 + \theta_{\text{OH}} + 2\theta_{\text{O}} + 3\theta_{\text{OOH}})^{-1} \quad (22)$$

根据式(11)中 α 的定义, α 等于 $\beta_1 + \theta_{\text{OH}} + 2\theta_{\text{O}} + 3\theta_{\text{OOH}}$ 而不是 β_1 。分别假定式(15)中每一步为决速步骤, 传递系数的表达式如表4所示, 通过式(12)可将其转化为Tafel斜率。假设式(15.1)为决速步骤, 在高过电势(低正电位)时, 表面实际上没有吸附物($\theta^* = 1$), 从而得到表4所示的Tafel斜率数值。循环伏安法和光谱电化学研究表明OH是唯一大量存在于Pt表面的中间物种。根据式(22), 分别假设式(15)的每一步是RDS时, Tafel斜率与 θ_{OH} 的关系如图4所示(忽略其他吸附中间物的影响)。由于位点数守恒(式(17)), RDS之后的基元步骤所涉及的反应中间体的覆盖度(吸附能)影响了预期Tafel斜率(式(22)), 该现象符合能量跨度模型(Energetic span model)²⁸⁻³⁰。因此, 反应中间体的覆盖度是合理解释测得的Tafel斜率的关键因素之一, 在提出反应机理之前应该通过实验或者计算确定相应中间体的覆盖度。

式(15)的反应历程是一个简单的协同机理的例子, 其中*OH在两步(15.2 & 15.3)中产生, 并在同一步骤(15.4)中消耗。虽然大多物理化学与电化学教科书使用线性反应过程为例讨论多步串联电

表4 转移系数和相应的每一步为RDS时中间体覆盖度为0的Tafel斜率²⁷

Table 4 Transfer coefficients and corresponding zero adsorbate coverage Tafel slopes for each potential RDS²⁷.

| Elementary step | α if RDS | $b/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ ($\theta^* = 1$) |
|---|---|---|
| $\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- + * \leftrightarrow * \text{OOH}$ | $\beta_1 + \theta_{\text{OH}} + 2\theta_{\text{O}} + 3\theta_{\text{OOH}}$ | 120 |
| $* \text{OOH} + * \leftrightarrow * \text{O} + * \text{OH}$ | $1 + 2\theta_{\text{OH}} + 4\theta_{\text{O}} - 2\theta_{\text{OOH}}$ | 60 |
| $* \text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow * \text{OH}$ | $\beta_3 + 2 + \theta_{\text{OH}} - 2\theta_{\text{O}} - \theta_{\text{OOH}}$ | 24 |
| $2(* \text{OH} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + *)$ | $\beta_4 + 1 - \theta_{\text{OH}} - \theta_{\text{OOH}}$ | 40 |

化学过程, 电化学反应网络往往涉及更多中间体和协同步骤, 因而复杂的速率表达式是非常常见的。

2.4 电催化动力学中的同位素效应

动力学同位素效应(KIE)的数值可表达为式(23):

$$\text{KIE} = j^{\text{H}}/j^{\text{D}} \quad (23)$$

其中 j^{H} 和 j^{D} 分别是在质子和重氢的环境下, 相同产物的分电流密度。KIE对于反应速率的影响主要来自于零点振动能的差异³¹。KIE可以为确定RDS是否涉及A-H键的断裂(A代表一个原子)提供有用信息, 包括质子转移(PT)和氢原子转移(HAT)。最常运用的是涉及H和D的一级KIE, 一级KIE是指反应过程中H(或D)的同位素特性对化学键形成/断开速率的影响, 通常情况下 $j^{\text{H}}/j^{\text{D}}$ 的值远大于1³¹, 甚至可以达到10。二级KIE是RDS中除了成键/断键位点以外的其他位点的同位素被取代而导致的速率变化, 通常涉及化学键杂化或超共轭体系中的变化。二级KIE比一级KIE小得多³¹, $j^{\text{H}}/j^{\text{D}}$ 的值略大于或等于1, 在某些情况下甚至小于1。一般来说, CO, CO₂, N₂等小分子电化学反应只涉及一级KIE, 而有机分子的反应也有可能存在二级KIE。Liu等人通过KIE实验证明了钴酞菁(CoPc)络合催化剂的不同轴向配位可改变CO₂RR中的RDS³²。只有当吡啶或多聚体中的吡啶基与CoPc配位时才能观察到KIE大于1, 证实了五配位CoPc催化CO₂RR的RDS含有PT。在我们近期的工作中, KIE结果支持了Cu催化CORR的RDS为CO加氢(因此涉及PT)而不是C-C偶联的假设¹⁷。

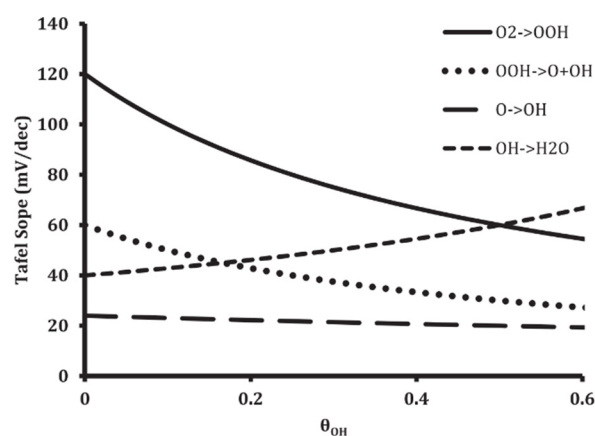


图4 假设OH是唯一大量存在的中间物种, 不同RDS时Pt(111)上Tafel斜率随OH覆盖度的变化趋势²⁷
Fig. 4 Tafel slope as a function of OH coverage with various RDSs on Pt(111) assuming OH to be the only intermediate present in significant quantities²⁷.

我们再次强调在一个反应网络中存在多个动力学相关的基元步骤而没有单一RDS的情况是十分常见的。准平衡与决速步骤假设是对理想反应体系的一种抽象，在具体反应体系中需要实验证据才能应用。速率控制程度理论¹³ (degree of rate control)可以定量某一基元步骤对整体反应速率的影响。同时，准平衡与决速步骤假设是所有电催化动力学分析的基础，其结果与实验数据的对照为更深入的动力学研究提供理论与实验基础。

3 电化学反应的活化参数

通过速率常数随温度的变化来分析活化参数(活化自由能、焓和熵)是研究化学动力学的基本手段，然而该方法在电催化中并没有被广泛使用，其主要原因有两点：(i)电催化速率常数的主要变量是电极电势而不是温度；(ii)电化学体系活化参数的物理解释与热化学反应相比存在较明显的差异。Weaver及其合作者的相关工作为测量、解释电催化活化参数提供了坚实的基础，本节后续的讨论大致遵循了Weaver等提出的有关定义³³⁻³⁶。需要强调的是，尽管下文中电催化活化参数的推导过程涉及到了很多热力学和动力学变量的定义，但结果表明，在电化学体系中对活化参数所包含机理信息的分析，可以按照类似于热催化反应的方式进行。

3.1 反应物与带电界面的相互作用

带电界面处的电子转移作为基元反应，其反应速率取决于电极表面与反应物和产物的相互作用。通常假设下，前驱体与后继体分别代表反应物和产物在电子转移前后的状态，它们仍然与带电界面间存在着显著的相互作用，如式(24)。



O和R分别表示体相的氧化态与还原态物种，而P和S表示前驱体和后继体。图5描述了式(24)中所涉及物种的标准自由能关系(若无特殊说明，本文“自由能”即指“标准自由能”)。根据过渡态中反应物与电极表面相互作用的程度，可定义外球和内球电子转移反应。对于外球反应，反应物和表面之间的相互作用足够弱且非特异性，该反应的活化自由能取决于孤立反应物和电极表面的性质而非二者相接近的状态(图5实线所示)。此时，尽管供体轨道和受体轨道之间的电子耦合程度可能太弱而无法形成化学键，由于电子的量子特征，当反应体系达到过渡态T时仍然存在一定的概率在OPT和TSR曲线之间演化，该过程通常被称为非绝热过程。此种情况下，反应物和前驱体之间的能

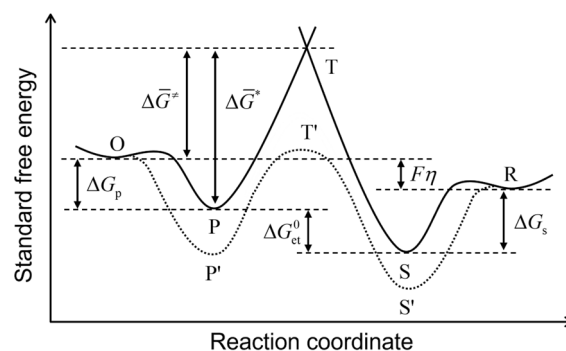


图5 考虑反应物(生成物)与界面相互作用时

电子转移反应的标准自由能与反应坐标关系图³⁶

Fig. 5 One-dimensional standard free energy profile as a function of the reaction coordinate in an electron transfer reaction with the consideration of the interactions between reactants (products) and the interface³⁶.

量差主要来源于反应物与表面的静电作用和双电层(EDL)中的溶剂环境。相反，在内球反应中反应物与电极表面存在着强特异性相互作用，从而可能显著地降低活化能(图5虚线所示)。电子转移沿着实线(PTS)和虚线(P'T'S')的不同自由能路径(图5)，突出了反应物吸附在电催化中的重要性，否则电极表面催化位点的性质将不能有效地影响电催化转化。

具体而言，当处于某电极电势 E ，如式(24)中单电子转移反应的总电催化活化自由能($\Delta\bar{G}^\ddagger$)与基元电子转移步骤的电催化活化能($\Delta\bar{G}^{\ddagger*}$)存在如下关系：

$$\Delta\bar{G}^\ddagger = \Delta\bar{G}^{\ddagger*} + \Delta G_p \quad (25)$$

其中 ΔG_p 表示O和P的自由能差，由于在绝大多数情况下吸附为自发过程， ΔG_p 通常为负值。从概念上讲，电催化活化自由能可以分为化学驱动力和电驱动力两部分，如式(26)所示。

$$\Delta\bar{G}^\ddagger = \Delta G^\ddagger + \beta F\eta \quad (26)$$

$$\Delta\bar{G}^{\ddagger*} = \Delta G^{\ddagger*} + \beta F\eta$$

其中过电势 $\eta = E - E^0$ ， ΔG^\ddagger 和 $\Delta G^{\ddagger*}$ 为相应氧化还原电对处于标准电位时 $\Delta\bar{G}^\ddagger$ 和 $\Delta\bar{G}^{\ddagger*}$ 的取值。另一个具有重要理论意义的量是本征活化自由能 ΔG_{int}^* ，等于基元电子转移步骤总热力学驱动力 ΔG_{ct}^0 为0时的 $\Delta\bar{G}^{\ddagger*}$ ，其中 ΔG_{ct}^0 有：

$$\Delta G_{\text{ct}}^0 = F\eta + \Delta G_s - \Delta G_p \quad (27)$$

$F\eta$ 为总反应驱动力中的电学部分。因此可以得到：

$$\Delta\bar{G}^{\ddagger*} = \Delta G_{\text{int}}^* + \beta \Delta G_{\text{ct}}^0 = \Delta G_{\text{int}}^* + \beta[F\eta + (\Delta G_s - \Delta G_p)] \quad (28)$$

该方程表明基元电子转移步骤的电催化活化自由能有两部分贡献：(i)本征自由能垒(式(28)最

右侧第一项); (ii)包含过电势和前驱体(后继体)稳定化自由能在内的外驱动力(式(28)最右侧第二项)。前文所述的对称因子 β (式(5))表示外部驱动力以一定的比例对正向反应产生贡献。 ΔG^\ddagger 与 ΔG_{int}^* 的关系可以由式(25)–(28)得到:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{int}}^* + [\Delta G_{\text{p}} + \beta(\Delta G_{\text{s}} - \Delta G_{\text{p}})] \quad (29)$$

式(29)表示了 E^0 时总反应活化自由能与基元电子转移步骤本征能垒之间的重要区别,前者可以通过实验测量交换电流密度获得。由于 ΔG_{int}^* 表示在没有外部化学或电驱动力时电子转移的本征活化自由能,后者对理论分析有更重要的意义。通过对双电层和吸附性质的认识可以合理估计 ΔG_{p} 和 ΔG_{s} ,从而推断基元电子转移步骤的 ΔG_{int}^* 。需要注意的是,上述讨论只适用于外球反应。对于图5虚线表示的内球反应自由能变化,由于反应物与产物间自由能面的耦合,其耦合矩阵元导致了过渡态 T^\ddagger 与 T^* 差异,因此 $\Delta \bar{G}^\ddagger$ 和 $\Delta \bar{G}^*$ 的关系不仅包含O和P的自由能差,还包含反应物和产物之间的耦合矩阵元。此过程所需的理论分析超出了本文的讨论范围,该部分内容已有许多优秀的综述和教材涉及^{37–40},感兴趣的读者可以参考相应文献。本文后续的重点将放在如何把实验可测得的活化参数与上述定义的变量相联系。

3.2 可实验测量的电学活化参数

Arrhenius方程描述了速率常数和绝对温度的倒数之间的半对数关系(假设活化参数与温度无关),该方程对于热化学反应和电化学反应均适用。然而,电势作为电化学反应的主要驱动力往往使公式的形式和解释复杂化。

为了简化讨论,我们仅考虑单电子转移反应(式(1))且电极表面与反应物或产物没有特异性相互作用(外球电子转移)的情况。反应的热力学驱动力 ΔG 可以表示为:

$$\Delta G = \bar{\mu}_{\text{R}} - \bar{\mu}_{\text{O}} - \bar{\mu}_{\text{e}} \quad (30)$$

$\bar{\mu}$ 为电学势,其定义如式(31):

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{R}} &= \mu_{\text{R}} + (z-1)F\phi_{\text{S}} \\ \bar{\mu}_{\text{O}} &= \mu_{\text{O}} + zF\phi_{\text{S}} \\ \bar{\mu}_{\text{e}} &= \mu_{\text{e}} - F\phi_{\text{M}} \end{aligned} \quad (31)$$

其中 μ 为相应物种的化学势, z 为O所带电荷量, ϕ_{S} 和 ϕ_{M} 分别为溶液和金属电极的内电势(Galvani电势),则式(30)可以写为:

$$\Delta G = (\mu_{\text{R}} - \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{e}}) + F\Delta\phi \quad (32)$$

$\Delta\phi$ 为电极与体相溶液之间的Galvani电位之差($\Delta\phi = \phi_{\text{M}} - \phi_{\text{S}}$)。值得注意的是,电化学反应平衡的必要条件是 $\eta = 0$ 而非 $\Delta\phi = 0$,因此需考虑如下两种关键条件以定义后续讨论中必要的变量:(i)电化

学反应在标准电势时($\eta = 0$)处于平衡状态。在这种情况下 $\Delta G = 0$,同时需要强调Galvani电势差($\Delta\phi$)不一定等于0。此时的活化自由能即为式(26)和图5所定义的 ΔG^\ddagger 。(ii)电驱动力为0($\Delta\phi = 0$),此时只有化学部分贡献反应的能量,即此时的 ΔG 为 ΔG_{chem} 。

由式(32)可知, ΔG_{chem} 为:

$$\Delta G_{\text{chem}} = \mu_{\text{R}} - \mu_{\text{O}} - \mu_{\text{e}} \quad (33)$$

可定义 $\Delta\phi = 0$ 时的活化自由能为 $\Delta G_{\text{chem}}^\ddagger$,其与 ΔG^\ddagger 的关系如下式:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_{\text{chem}}^\ddagger - \beta\Delta G_{\text{chem}} \quad (34)$$

根据式(26),电学活化自由能 $\Delta \bar{G}^\ddagger$ 在给定电极电势 E 下可写为式(35):

$$\Delta \bar{G}^\ddagger = \Delta G_{\text{chem}}^\ddagger - \beta\Delta G_{\text{chem}} + \beta F\eta \quad (35)$$

对于单电子转移反应,Arrhenius方程为:

$$k = A \exp(-\Delta \bar{G}^\ddagger / RT) \quad (36)$$

将式(35)代入可展开为:

$$k = A \exp(-\Delta G_{\text{chem}}^\ddagger / RT) \exp(\beta\Delta G_{\text{chem}} / RT) \exp(-\beta F\eta / RT) \quad (37)$$

由过渡态理论,指前因子 A 可表示为 $k_{\text{B}}T/h$,这里 h 为Planck常数。关于该形式的Arrhenius方程更深入的讨论读者可参考Conway或Bockris的相关著作^{6,41}。 $\Delta G_{\text{chem}}^\ddagger$ 和 ΔG_{chem} 可以用相应焓和熵来表示,进而得到:

$$k = A \exp[-(\Delta H_{\text{chem}}^\ddagger - \beta\Delta H_{\text{chem}}) / RT] \exp[(\Delta S_{\text{chem}}^\ddagger - \beta\Delta S_{\text{chem}}) / R] \exp(-\beta F\eta / RT) \quad (38)$$

其中 ΔH_{chem} 和 ΔS_{chem} 分别为 $\Delta\phi = 0$ 时反应的标准焓变和熵变,描述了不存在任何电效应时本征热力学驱动力⁴²。结合式(26),(36)和(38)可得 $\eta = 0$ 时的表观活化焓 ΔH^\ddagger 和活化熵 ΔS^\ddagger :

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H_{\text{chem}}^\ddagger - \beta\Delta H_{\text{chem}} \quad (39)$$

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S_{\text{chem}}^\ddagger - \beta\Delta S_{\text{chem}} \quad (40)$$

对于更为普遍的情况,即 η 为某一常数时,分别在式(39)和式(40)中增加过电势的贡献,即可得到表观电学活化参数 $\Delta \bar{H}^\ddagger$ 和 $\Delta \bar{S}^\ddagger$ 。值得注意的是, ΔH_{chem} 和 ΔS_{chem} 作为反应的热力学量并不取决于催化剂的性质。因此,对于给定 η 下的同一个反应,其不同催化剂或化学环境的影响可由电学表观活化焓和熵($\Delta \Delta \bar{H}^\ddagger$ & $\Delta \Delta \bar{S}^\ddagger$)的相对值来推断:

$$\Delta \Delta \bar{H}^\ddagger = \Delta \Delta H_{\text{chem}} \quad (41)$$

$$\Delta \Delta \bar{S}^\ddagger = \Delta \Delta S_{\text{chem}} \quad (42)$$

根据式(41)和(42),给定 η 时表观电学活化参数的差异与电势无关,因此相应分析与热催化反应相似。

除了上述所讨论的活化参数的物理意义,在电化学反应中相较于热催化还有一些不同的考

虑,例如参比电极的电势与温度有关,因此,当工作电极和参比电极的温度同时变化时过电位 η 可能偏离其预期值,因为电化学驱动力是参考标准条件下的平衡电位。Weaver等人提出电化学活化参数应在非等温电解池中测定,其中工作电极和参比电极的温度可独立控制^{33,34}。而参比电势受温度的影响较小,且可以被准确地确定,因此在等温电解池中进行该实验时做相应的电压补偿即可。甚至在研究的温度范围内,若速率测量的误差大大超过了参比电极电势的偏移所引起的预期速率变化时,可忽略参比电极电势随温度的变化。

4 总结

本文简要介绍了Tafel分析的基本原理并解释了电催化动力学研究中的活化参数。我们以近期的文献为例讨论了Tafel分析暗含的假设和可能出现的误区,并通过对电化学表观活化焓和活化熵表达式的推导,证明电化学中的活化参数可以提供丰富的动力学信息。电催化动力学为在分子水平解析电化学反应机理提供了必要的研究方法,已成为阐明电催化剂构效关系不可或缺的工具。

致谢: 作者感谢武汉大学陈胜利教授、复旦大学龚鸣教授和北京大学李慕凡教授对本文提出的宝贵意见。

References

- Li, M. T.; Zheng, X. Q.; Wei, Z. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2007054. [李孟婷, 郑星群, 李莉, 魏子栋. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2007054.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202007054
- Liu, M. M.; Yang, M. M.; Shu, X. X.; Zhang, J. T. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2007072. [刘苗苗, 杨茅茂, 舒欣欣, 张进涛. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2007072.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202007072
- Xu, T.; Ma, B. Y.; Liang, J.; Lu, Y. C.; Liu, Q.; Li, T. S.; Zhao, H. T.; Luo, Y. L.; Lu, S. Y.; Sun, X. P. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2021**, *37*, 2009043. [许桐, 马奔原, 梁杰, 岳鲁超, 刘倩, 李廷帅, 赵海涛, 罗永岚, 卢思宇, 孙旭平. 物理化学学报, **2021**, *37*, 2009043.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202009043
- Shi, Y. X.; Hou, M.; Li, J. J.; Li, L.; Zhang, Z. C.; *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2022**, *38*, 2206020. [石永霞, 侯曼, 李俊俊, 李丽, 张志成. 物理化学学报, **2022**, *38*, 2206020.] doi: 10.3866/PKU.WHXB202206020
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; Publisher: Wiley, New York, NY, USA, 2001; pp. 87–107.
- Bockris, J. O' M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*, 2nd ed.; Publisher: Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 2000; pp. 1042–1055.
- Zheng, J.; Yan, Y. S.; Xu, B. J. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F1470. doi: 10.1149/2.0501514jes
- Conway, B. E.; MacKinnon, D. J.; Tilak, B. V. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 1203. doi: 10.1039/TF9706601203
- Conway, B. E.; Tessier, D. F.; Wilkinson, D. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 589. doi: 10.1016/0009-2614(86)87105-6
- Conway, B. E.; Tessier, D. F.; Wilkinson, D. P. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 249. doi: 10.1016/0022-0728(86)80002-x
- Conway, B. E.; Wilkinson, D. F. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *214*, 633. doi: 10.1016/0022-0728(86)80129-2
- Bockris, J. O' M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*, 2nd ed.; Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 2000; pp. 1479–1482.
- Campbell, C. T. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2770. doi: 10.1021/acscatal.7b00115
- Prats, H.; Chan, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 27150. doi: 10.1039/d1cp04134g
- Exner, K. S. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12607. doi: 10.1021/acscatal.0c03865
- Durst, J.; Simon, C.; Hasche, F.; Gasteiger, H. A. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, F190. doi: 10.1149/2.0981501jes
- Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X. Y.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; *et al. Chem. Rev.* **2019**, *119*, 761. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00705
- Li, J.; Chang, X. X.; Zhang, H. C.; Malkani, A. S.; Cheng, M. J.; Xu, B. J.; Lu, Q. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 3264. doi: 10.1038/s41467-021-23582-2
- Chang, X. X.; Li, J.; Xiong, H. C.; Zhang, H. C.; Xu, Y. F.; Xiao, H.; Lu, Q.; Xu, B. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202111167. doi: 10.1002/anie.202111167
- Schouten, K. J. P.; Gallent, E. P.; Koper, M. T. M. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *716*, 53. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.08.033
- Liu, X. Y.; Schlexer, P.; Xiao, J. P.; Ji, Y. F.; Wang, L.; Sandberg, R. B.; Tang, M.; Brown, K. S.; Peng, H. J.; Ringe, S.; *et al. Nat. Commun.* **2019**, *10*, 32. doi: 10.1038/s41467-018-07970-9
- Borguet, E.; Dai, H. L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9080. doi: 10.1063/1.468038
- Wang, L.; Nitopi, S. A.; Bertheussen, E.; Orazov, M.; Morales-Guio, C. G.; Lie, X. Y.; Higgins, D. C.; Chan, K.; Nørskov, J. K.; Hahn, C.; *et al. ACS Catal.* **2018**, *8*, 7445. doi: 10.1021/acscatal.8b01200
- Dunwell, M.; Luc, W.; Yan, Y. S.; Jiao, F.; Xu, B. J. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8121. doi: 10.1021/acscatal.8b02181

- (25) Kastlunger, G.; Wang, L.; Govindarajan, N.; Heenen, H. H.; Ringe, S.; Jaramillo, T. F.; Hahn, C.; Chan, K. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4344. doi: 10.1021/acscatal.1c05520
- (26) Tilak, B. V.; Conway, B. E. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 51. doi: 10.1016/0013-4686(92)80011-a
- (27) Holewinski, A.; Linic, S. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, H864. doi: 10.1149/2.022211jes
- (28) Kozuch, S.; Shaik, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3355. doi: 10.1021/ja0559146
- (29) Kozuch, S.; Shaik, S. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101. doi: 10.1021/ar1000956
- (30) Chen, J. X.; Chen, Y. T.; Li, P.; Wen, Z. H.; Chen, S. L. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10590. doi: 10.1021/acscatal.8b03008
- (31) Anslyn, E. V.; Dougherty, D. A. *Modern Physical Organic Chemistry*; University Science Books, Herndon, VA, USA, 2006; pp. 421–441.
- (32) Liu, Y. S.; McCrory, C. C. L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1683. doi: 10.1038/s41467-019-09626-8
- (33) Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2645. doi: 10.1021/j100565a005
- (34) Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1748. doi: 10.1021/j100476a013
- (35) Hupp, J. T.; Weaver, M. J. *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *145*, 43. doi: 10.1016/s0022-0728(83)80292-7
- (36) Weaver, M. J. *Compr. Chem. Kinet.* **1988**, *27*, 1. doi: 10.1016/S0069-8040(08)70015-3
- (37) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochimica Et Biophysica Acta* **1985**, *811*, 265. doi: 10.1016/0304-4173(85)90014-x
- (38) Rubinstein, I. *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*; Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA, 1995; pp. 42–44.
- (39) Bockris J. O' M.; Khan, S. U. M. *Quantum Electrochemistry*; Plenum Press, New York, NY, USA, 1979; pp. 111–140.
- (40) Bockris, J. O' M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*, 2nd ed.; Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 2000; pp. 1496–1499.
- (41) Conway, B. E. *Theory and Principles of Electrode Processes*; Publisher: The Ronald Press Company, New York, NY, USA, 1965; pp. 92–109.
- (42) Bockris, J. O' M.; Reddy, A. K. N.; Gamboa-Aldeco, M. *Modern Electrochemistry 2A: Fundamentals of Electrode Processes*, 2nd ed.; Kluwer Academic Publishers, New York, NY, USA, 2000; pp. 806–848.