

双电层和电化学动力学的 某些理论问题

(论文集)

A. H. 弗鲁姆金 著
П. Д. 鲁柯夫采夫

六-177

科学出版社

双电层和电化学动力学的 某些理论问题

(论文集)

A. H. 弗魯姆金 著
П. Д. 魯柯夫采夫

江志韞 徐正炎 譯
糜天英 朱荣昭

朱 荣 昭 校

科学出版社

1960

內 容 簡 介

本論文集系苏联科学院 A. H. 弗魯姆金院士于 1958 年和 И. Л. 魯柯夫采夫教授于 1959 年来我国所作的几篇报告。在这些报告,特别是前者的内容广泛而且精湛的三篇报告中,可以比較全面地了解弗魯姆金学派在电化学动力学方面的主要研究成果,特别是双电层和电极表面现象对电极过程动力学的影响,——这一方面的研究正是近代电化学的一个主要的特征。通过这些研究可看出电化学与物理化学其他领域的联系,例如与胶体化学、吸附现象、异相催化、离子反应等方面的联系。所以本书不仅对电化学家們,而且对一般的物理化学家們也有很大的参考价值。

双电层和电动力学动力学的 某些理论问题 (论文集)

A. H. 弗魯姆金 И. Л. 魯柯夫采夫 著
江志疆 徐正炎 糜天英 朱荣昭 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 7 月第一版
1960 年 7 月第一次印刷
(京) 0001—14,500

书号: 2257 字数: 43,000
开本: 787×1092 1/18
印张: 2

定价: 0.28 元

譯者前言

在这本論文集中蒐入的苏联科学院电化学研究所 A. H. 弗魯姆金院士于 1958 年 9—10 月来我国所作的几篇报告,以前仅用油印的方式流传过,它們的出版由于种种原因延迟了,这是我們深感歉仄的。在蒐入的 A. H. 弗魯姆金的三篇报告中,第一篇“双电层”和第三篇“关于电化学动力学和离子反应理論的某些一般性的問題”曾分別在南京、上海、北京等地报告过;第二篇“阳离子的吸附对电极过程动力学的影响”虽准备了,可是由于時間的限制未曾报告,由于内容非常丰富,所以也一并发表。在 A. H. 弗魯姆金院士和 B. H. 卡巴諾夫教授一同来华講学的那些日子里,他們不辞辛苦地在我国各地講学,与这些城市中的中国科学家們和工程师們举行座談,解答問題或指出研究方向,对我国电化学的发展起了重要的推动作用,我們对此深受感动。

他們在长春进行过十余次系統的講課,内容基本上是根据他們的著作,已有中譯本发行(“电极过程动力学”,科学出版社,1957),所以不再刊出。他們的报告的一部分,“电化学在俄罗斯和苏联的发展”(弗魯姆金)和“新的化学电源”(卡巴諾夫),已分別在“科学通报”(1958 年第 23 期第 730—734 頁)和“化学通报”(1959 年第 1 期第 21—24 頁)发表。

A. H. 弗魯姆金院士的这些报告概括了作者及其共同工作者們在电化学方面的某些主要研究成果,包括了自“电极过程动力学”一书出版后的一些新的結果。从这里可以比較全面地了解这一学派的主要思想和工作方法。正如作者在另一文中所述的那样(“科学通报”,見上引),“我們是从这样一个概念出发的,在金属与电解液之間的界面上所发生的电化学过程應該強烈地依赖于这一界面的結構,而首先就应依赖于存在这个界面上的双电层。”照我們看来,正好是这一非常正确的科学思想和研究方向使电化学动力学的面貌与 20 世紀 30 年代比較起来发生了本質的变化,并促进了电极过程的理論近年来在許多国家的发展。

如作者指出的那样(本論文集,第 21 頁)“正是电化学发展的这个方向使它能够同物理化学中相邻的領域建立密切的联系”,在报告中可看到与胶体化学、吸附理論、异相催化、离子反应等方面的联系的例子。

作为另一个联系的例子,我們在本論文集中还蒐入 П. Д. 魯柯夫采夫教授于 1959 年 10—11 月来我国所作报告之一,“关于氧化鋁电极的作用机构”。在这里我們又看到电化学与氧化物半导体的联系。讓我們注意到,对于一些金属半导体例如鋁的表面現象的研究,在最近几年的苏联和其他国家的作者們的工作中,电化学方法也获得了日益增长的应用。

最后讓我們乘此机会,对先后来我国在电化学方面进行帮助 of A. H. 弗魯姆金院士、B. H. 卡巴諾夫教授和 П. Д. 魯柯夫采夫教授表示崇高的敬意和深切的感謝。

朱榮昭 1960 年 3 月

目 录

譯者前言.....	(i)
双电层.....	A. H. 弗魯姆金(1)
阳离子的吸附对电极过程动力学的影响.....	A. H. 弗魯姆金(12)
关于电动力学和离子反应理論的某些一般性的問題.....	A. H. 弗魯姆金(21)
关于氧化鎳电极的作用机构.....	П. Л. 魯柯夫采夫(28)

双 电 层

A. H. 弗魯姆金

在两相的界面上,例如在金属和电解液、电解液和气体、半导体和电解液的界面上以及其他的界面上,发生着电子、正离子和负离子的分离,这时在分界面附近出现了一些层,其中主要地含有正电荷或负电荷。这个层在整体上就形成了人们通常所称的双电层(双层)。在双层中集中了电场强度相当大的电场;它对表面的性质以及在表面上进行的过程起着很大的影响。

赫姆荷尔茨 (Helmholtz) 所引入的、关于两相之间的界面上的双层的概念,最初有着抽象的、示意的性质;由于实验材料的积累和借助于一系列的模型所进行的理论上的计算,这一概念逐步具体化和明确化了。我不打算描述这一问题的历史。我们现有的关于双层的定量的数据,首先是建立在两种实验方法的基础上的:直接测量电容和测量电毛细管曲线,亦即测量金属和溶液之间的界面上的界面张力对于二相之间的电位差的依赖关系。对于液体金属——汞,用这两种方法获得了许多最准确的数据。我想用一些图来说明用测量电容的方法可以揭露的双层的某些性质。进行这些测量的方法通常和用交流电测量普通电容器的电容的方法是一样的。可是由于双层的电容是二相之间的电位差 φ 的函数,所以从实验中找到的是微分电容 $c = \frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}$, 这里 σ 是金属表面的电荷密度。在图 1 中对于各种不同浓度的 CsF 溶液,描绘了表

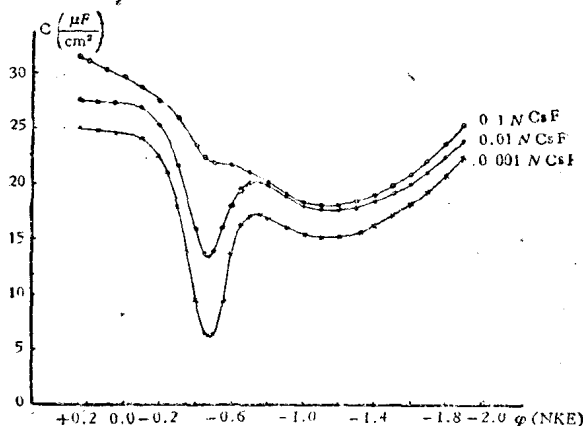


图 1. 汞电极在氟化铯溶液中的微分电容。

示微分电容对于电位的依赖关系的曲线[根据 Б. Б. 达马斯金 (Дамаскин) 和 Н. В. 尼古拉耶娃-费多罗维契 (Николаева-Федорович) 的测量], 当溶液的浓度较低时,在微分电容的曲线上观察到一个极小值,它在溶液的浓度升高时就消失了。这个

极小值相应于金属表面的零电荷点,并且是由于如下的原因发生的:当电荷密度很小时,金属表面和被它吸引的溶液中的离子之间的平均距离增加了;就象通常所说的那样,双层获得了分散的结构。如所周知,分散双层的模型是由法国学者古依(Gouy)首次提出来的。当电荷增加和浓度增高时,双层的分散程度是降低的,离子向金属表面靠近到这样的程度,以致于和它们的几何大小可以相比,这时双层的结构就接近于赫姆荷尔茨所提出的最初的情况了。战前,在作者的实验室里首先获得了类似于这里所举出的微分电容曲线;战后,美国的 D. C. 格雷姆(Grahame)改进了测量微分电容的方法。这些测量使我们可以验证古依、O. 斯特恩(Stern)、作者和格雷姆所发展的双层定量的理论。在比零电荷点要正的电位时,金属表面带正电荷并吸引阴离子,在较负的电位时,表面带负电荷并吸引阳离子。用各种不同的方法所获得的数据表明了,阴离子和阳离子在它们与金属形成的界面上的行为是各不相同的:在阴离子的情况下,离子中心可以向金属表面靠近的最小距离比在阳离子的情况下要小得多。所以当汞表面带正电荷时,电容总比带负电荷时要大得多。显然,在阴离子的情况下,水化膜从离子和金属表面之间的空间被排出比在阳离子的情况下要容易得多。从图 1 可见,在电毛细管曲线的正分支,即使在 CsF 的情况下,电容也比在负分支要大,虽然氟是属于水化最强的、铯是属于水化最弱的单电荷离子。此外,双层的离子层中的阴离子的量通常总归超过那些本来可以被金属表面电荷所吸引的量,如果这些电荷和溶液中的离子之间的相互作用有着纯粹静电的特性的话,——这一点对于了解电极过程的机构也是特别重要的。这种现象通常称为特性吸附;除了格雷姆所

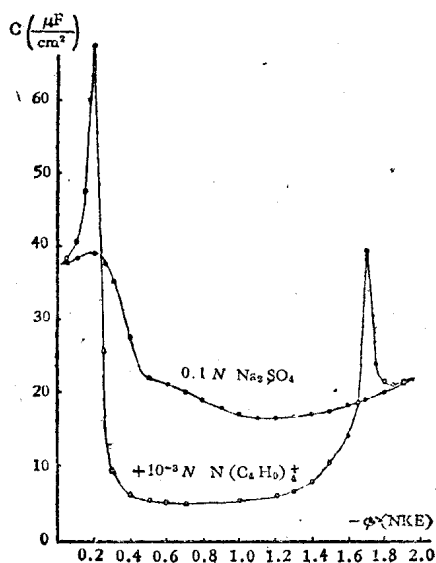


图 2. 四丁铵离子存在时的汞电极的微分电容。

发现的一个例外,即氟离子,所有的单电荷的阴离子都表现这样的特性吸附。N(C₄H₉)₄⁺型的大有机阳离子也表现特性吸附;可是不久以前,人们还认为无机阳离子特别是碱金属阳离子仅由于库伦力被吸引到表面;近年来我们成功地表明了,按照 Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Rb⁺ < Cs⁺ 的系列,观察到向上增长的、虽然是很微弱的特性吸附。图 2 说明了可以用测量微分电容的方法发现的、在金属和溶液之间的界面上所发生的一些现象的另一有兴趣的特性。图中所引的曲线指的是这样的溶液,它除去无机电解质之外还含有表面活性物质,即大的有机阳离子 N(C₄H₉)₄⁺。在这一情况下,在某一电位区,观察到电容值的强烈的降低,——在这些电位下,双层的离子层是由大的有机阳离子组成的,符号相反的电荷

之间的距离增大了,所以电容是降低的。吸附区受到二个急剧的极大值(尖峰)的限制,后者相应于从充满着吸附离子 N(C₄H₉)₄⁺ 的金属表面过渡到没有这些离子的表面

的电位。当表面带有相当大的电荷时，使双层电容降低的有机阳离子在表面上的充满在能量上就变为不利的了，这时这些离子就被比较小的无机阳离子或水分子从表面层中排出。对于这一现象的机构的比较仔细的考察表明了，在一定的条件下，有机阳离子的被排出应当在一个很窄的电位区内实现。在这个区间的范围内，电位的微小的变化可以引起很大的吸附的变化，因而引起表面电荷的很大的变化，最后导致急剧的电容极大值的出现。

表面电荷的增加引起界面张力 σ 的降低，并且电毛细管曲线的极大值相应于零电荷点。因为根据李普曼 (Lippman)-赫姆荷尔茨方程式 $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -s$ ，从 σ 与 φ 的关

系可以确定电荷 s 的数值 (图 3)，所以研究双层的两种方法——微分电容法和电毛细管曲线法——原则上是彼此相当的。可是在一个很长的时期内，关于双层结构的基本的知识是从电毛细管曲线法所获得的数据得到的。在这一时期所进行的少量的微分电容测量所给出的电容值，比从电毛细管数据所计算出的数值要低得多。1934 年 М. А. 普罗斯库尔宁 (Проскурнин) 和作者成功地表明了，引起这种分歧的原因是由于痕量的表面活性物质在测量电容时所用的电极上的吸附，而当这个误差的根源被消除时，两种方法都导致同一结果。利用近代的电子仪器，可以使微分电容的测量达到界面张力的测量所达不到的准确度。

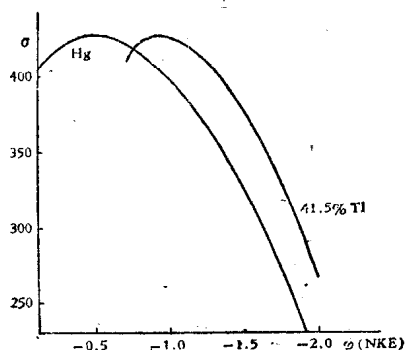


图 3. 硫酸钠溶液中的汞和铊汞齐的电毛细管曲线。

电毛细管的测量适用于任何液体金属，这使我们可以利用这些测量来解决双层结构对于金属性质的依赖关系的问题。在图 3 中比较了汞和 40% 铊汞齐的电毛细管曲线。可以看出，这两种金属相的零电荷点处在不同的电位；它们之间的差别大约是 0.45 伏特；在其他的情况下这个差别还可以大得多。例如，B. A. 庫茲涅佐夫 (Кузнецов) 根据熔融混合物 $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ 中电毛细管曲线的极大值的位置，测出 Te 和 Tl 的零电荷点相差 1.25 伏特。

确定了这样的事实，即各种不同金属的零电荷点处在不同的电位，对于解决伽尔伐尼电池的电位差的位置的问题有着本质的意义，这个问题从伏尔打的时候起就一直使电化学家们烦恼。在涅恩斯特 (Nernst) 借助于自己的渗透理论表明了离子双层中的电位跃对于原电池电动势的发生的意义以后，在电化学家中产生了一种只考虑这种电位差的倾向，可是随着物理学中真空技术的发展，人们越来越深信伏尔打电位的真实性，所谓伏尔打电位，是在真空中测得的二种金属之间的电位，如果它们的表面上没有自由电荷的话，电毛细管的测量解决了这一矛盾。实际上，当金属和电解质之间的表面上的双层电荷密度变为零时，在处于熔融电解质中的 Te 和 Tl 之间所测出的 1.25 伏特的电位差，完全类似于在真空中测得的伏尔打电位；不但如此，在

許多情況下,這些數量是彼此定量地接近的。

在比較二元合金的表面張力和界面張力的時候,處於零電荷點的金屬-電解質界面的性質和金屬-真空界面的性質之間的相似性表現得非常清楚。在圖4中舉出了

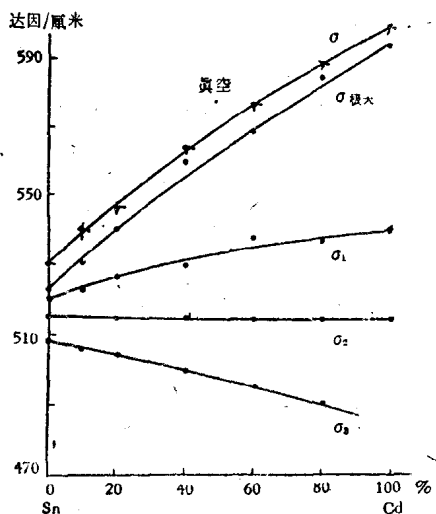


圖4. 錫鎘合金的表面張力 σ 以及450°時金屬與熔鹽 $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ 之間的界面張力與鎘含量(以原子百分數表示)的關係。

$\sigma_{\text{极大}}$ ——在電毛細管曲線極大值的界面張力; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ——在恆定電位 φ 時的界面張力; $\varphi = -0.1, -0.03, +0.05$ 伏特(對同一熔鹽中的鉛測量)。

Sn 和 Cd 合金的表面張力 σ 和這些合金同熔融混合物 $\text{LiCl} + \text{NaCl}$ 所形成的界面上的界面張力 $\sigma_{\text{极大}}$,後者是在電毛細管曲線極大值的電位之下測定的(根據庫茲涅佐夫的数据)。可以看出,這些曲線的進程是完全相似的,而在恆定的電位之下所測出的界面張力(曲線 σ_1, σ_2 和 σ_3)則表現完全另外一種對於組成的依賴關係。固體表面上的雙層定量的研究有着極大的困難。誠然,在這種情況下,可以擴大被研究物體的表面積,這樣就有可能直接觀察在金屬-溶液分界面上與雙層的形成同時發生的溶液組成的變化。例如,當我們把氫氣所飽和的鉑黑放入 NaCl 電解質溶液中時,那末,由於吸附氫的電離而發生的溶液的酸化就是可以直接觀察到的。對於被負充電的金屬表面所吸引的鈉離子濃度減少的情況,以上所述也是同樣正確的。近年來,由於示踪原子方法的應用,與雙電層的形成

相聯系的濃度變化的研究方法獲得了改進。可是直至最近為止,只在鉑和活性炭的情況下,由於對它們易于獲得大大地擴展的表面,這些吸附現象的測量才給出了重要的結果。

測量微分電容的方法直接適用於固體電極,實際上已經進行了許多這一類的試驗。可惜的是,至今還沒有對於一種被研究過的固體金屬能夠獲得這樣的結果,對於它們的解釋可以同液體金屬的情況同樣地清楚。用固體金屬工作時發生的困難,部分地是由於微縫在金屬表面上的存在,部分地是由於氧化物層或吸附氫的存在。表面的不均一性對於這些效應也有意義。可是在許多情況下,即使用固體金屬工作,利用微分電容曲線畢竟還是可以發現雙層的一些特性。讓我用圖5[根據列伊基斯(Лейкис)]來舉例說明,圖中描繪的曲線是用銀在不同濃度的 Na_2SO_4 溶液中所獲得的曲線。可以看出,在相應於銀的零點的某一電位下,出現了電容的極小值,它在濃度增高時就消失了。在圖6中繪出了在乙醇的存在下所觀察到的銀的微分電容對於電位的依賴關係。在曲線上可以很好地看出限制這一物質在金屬表面上的吸附區域的二個極大值的尖峯,雖然它們比起液體汞的情況來表現得並不是那樣突出的。

在固體金屬的情況下,金屬-溶液的界面張力是不能夠直接測量的,因而沒有可能測量固體金屬的電毛細管曲線。象П. А. 列賓德爾(Ребиндер)和他的合作者

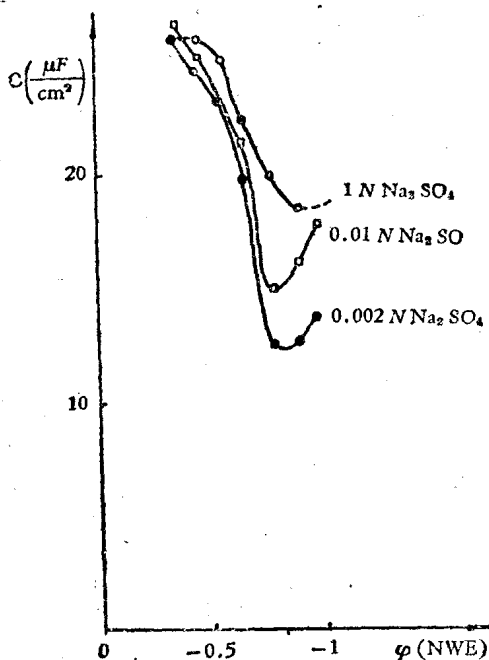


图5. 银电极在硫酸钠溶液中的微分电容。

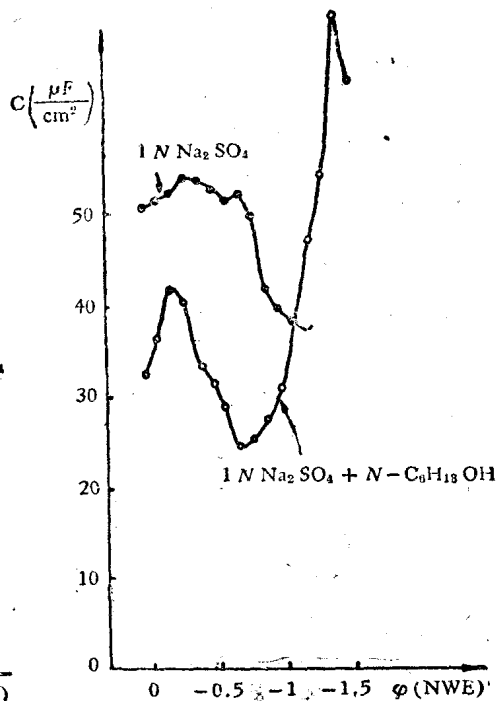


图6. 正 $C_{10}H_{19}OH$ 存在时的银电极的微分电容。

们所表明的那样,当测量浸在电解质中的金属的硬度与电位的关系时,可以在最大程度上接近于电毛细管曲线的测量。在零电荷点出现了硬度的极大值。根据这个方法所获得的结果同根据微分电容方法测出的零点是很好地相符的。B. H. 卡巴诺夫及其合作者们曾用这二种方法测量 PbO_2 和 Pb 的零点,发现 PbO_2 和 Pb 的零电荷电位的差别是 2.5 伏;由此得出,在铅蓄电池的情况下,测量的电池电压接近于这两个电极之间的伏尔打电位。

双层的存在不仅影响界面张力和硬度,而且也影响液体和固体金属粒子的一系列其他的性质,例如润湿性、外摩擦力、悬浮体的稳定性,等等。这里我只想再讨论一个与双层有关的量,即金属粒子在粘性液体中下落的速度。象图 7 中所表明的那样,如果带有正电荷的、在表面上存在着双层的球状粒子在重力的作用下运动,那末包围着它的液体将沿着一个方向把双层的电荷汇集到圆球的上部。由于这个原因,在圆球四周的电解质中产生了一个电位差。可是在固体粒子的情况下,磨擦作用使得双层范围内的液体运动速度变得很小,因而在下落的粒子上发生的电位差,虽然可以觉察(所谓道恩效应),却是很微弱的。液体汞滴的情况就完全不同了,在这一情况下,运动遍及于汞滴内部的液体,因而比起固体物质的情

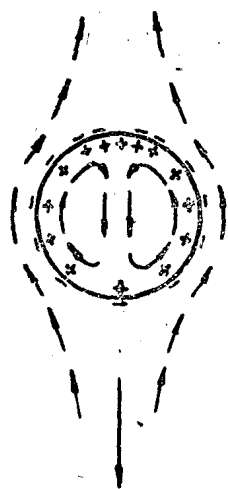


图7. 在电解质溶液中下落的汞滴表面上,双层的歪曲的示意图。小箭头表示液体运动的方向。

况来,双层的歪曲的程度要强烈得多。这时发生的电位差可以超过道恩效应一百万倍。电力线在溶液中的方向是自下而上的电场力图阻碍带正电荷的汞滴下落。所以汞滴在粘性介质中的下落速度是同它的电荷有关的,当液滴不带电荷时,速度达到极大值。由作者和 В. Г. 列维契 (Левич) 所发展的这种现象的数学理论,在下一情况下,即当下落是在粘度 μ 相当大的介质,例如甘油中发生时,导致了如下的关系:

$$\frac{u}{u_s} = \frac{3\mu + \epsilon^2/\chi}{2\mu + \epsilon^2/\chi}, \quad (1)$$

这里 χ 是溶液的电导率, u_s 是最小的下落速度,相应于 ϵ 的最大值(图 8)。 u_s 也就是

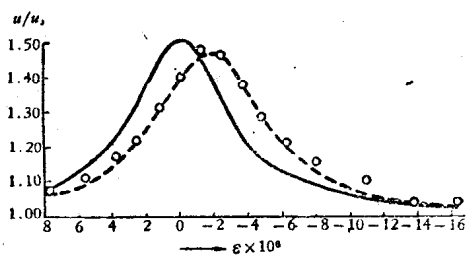
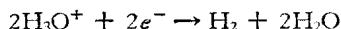


图 8. 在磷酸钠所饱和的甘油溶液中,汞滴的下落速度与电荷密度的关系: $\mu = 8.1 \times 10^{-3}$, $\chi = 7.2$. 实线是根据方程式(1)计算出的,圆圈表示实验数值。

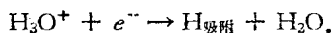
大小与被研究的液滴相同的固体圆球粒子的下落速度。从所举的方程式可以看出,视 ϵ^2/χ 的数值而定,下落的速度在 u_s 至 $\frac{3}{2}u_s$ 的范围内变化。图 8 中所表示的实线是根据这个方程式计算出的,图中的点则相应于 В. С. 巴高茨基 (Багоцкий) 所得到的实验数据。与理论曲线相比,实验曲线的不大的偏差是由如下的原因引起的: 因为从粘性的溶液中不能

完全除掉痕量的去极化剂——氧,所以粒子实际上所带的电荷比计算时所根据的数值略为要正一些。类似的处理方法也适用于外电场作用之下的金属小滴的运动。这种运动的理论对于了解所谓极谱极大的发生的条件有着很大的意义。

在以上所有的至此为止考察过的情况下,双电层的作用决定于电荷密度 ϵ 的数值以及它同两相之间的电位差的关系。大家知道,情况并不总归是这样的。例如,根据斯莫鲁霍夫斯基 (Smoluchowsky) 和弗劳恩德里契 (Freundlich) 所给出的理论,在电场中决定电泳速度的固体粒子的迁移率,不依赖于粒子的全部电荷,而依赖于双层中的、离开分界面在某一距离(这一距离不完全确定)处的电位值,即所谓电动电位或 ζ 电位,从电化学家的观点看来,特别有兴趣的是把双层的结构同电极表面上所进行的电化学反应速度联系起来。在伏尔默 (Volmer) 和艾尔代-格鲁兹 (Erdey-Grúz) 表明了如下所述的事实以后,建立上述的联系便成为可能。这些作者们表明了,可以分解为许多步骤的、不可逆电化学过程的速度,例如下列反应



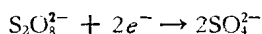
的速度,可以决定于电化学原始行为的速度,在所给情况下,这一电化学行为由如下的化学式表示:



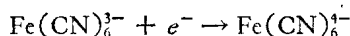
在假设了只有与电极表面直接相接触的氢离子亦即包含在赫姆荷尔茨层中的氢离子才能参加反应并且过程的速度确定于电极表面与离子中心的电位差以后,我曾表明,对于氢离子含量一定的溶液说来,在给定的电流密度下,在所测量的电极电位 ϕ 和十分近似于 ζ 电位的某一数值 ϕ_1 之间存在着如下的关系,即:

$$\varphi = \text{常数} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \psi_1, \quad (2)$$

这里 α 是常数; 在这里假设了电流密度和溶液的 pH 维持不变. 因为 α 接近于 $1/2$, ψ_1 前面的系数接近于 1. 数量 ψ_1 表示着双层中离开表面等于一个离子半径处的电位值. 一般说来, 虽然不能把这个数量与 ζ 电位等同起来, 在稀溶液中它与 ζ 电位的差别应当是很小的. 设氢离子的放电在带有负电荷的表面上发生, 这多半是实际情况相符合的; 在这一情况下, ψ_1 的数值也是负的. ψ_1 的绝对值越大, 双层的结构也越分散. 所以当溶液的总浓度增加时, φ 的数值应当向负方移动, 或者象通常所说的那样, 氢过电位应该增长. 所发生的变化类似于如下的规律: 当溶液浓度增加时, 带负电荷粒子的电泳的迁移率也随着减小. 这一结论具有如下的意义, 它使我们有可能在根据电化学研究所得到的数据与胶体化学的结论之间建立起一个桥梁. 在氢发生的反应的情况下所应用的那些概念, 在研究其他的反应时也获得了应用. 在阴离子的电解还原反应的情况下, 例如在反应



或



的情况下, ψ_1 电位的数值对于反应历程的影响是特别大的. 象 T. A. 克留柯娃 (Крюкова) 首先表明的那样 (图 9), 如果这些反应在负充电的电极表面附近进行, 并且双层有着相当分散的结构, 那末同样带负电荷的反应粒子的被排斥, 将使过程的速度强烈地下降, 后者在表示电流密度与电极电位的关系曲线上以一种降落的形式出现, 这个降落出现在零电荷电位 φ_N 附近. 当电解质的浓度增高时, ψ_1 电位的绝对值是降低的, 并且极化曲线恢复了正常的形状. 当在溶液中加入表面活性的阳离子 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 时, 观察到电流强度的特别强烈的增长. 阳离子在电极表面上的吸附使 ψ_1 电位值向正的方面移动, 这就使得阴离子例如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的还原反应加速 (图 10). 在阳离子 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 从电极表面脱附的电位下, 它们的作用就消失了.

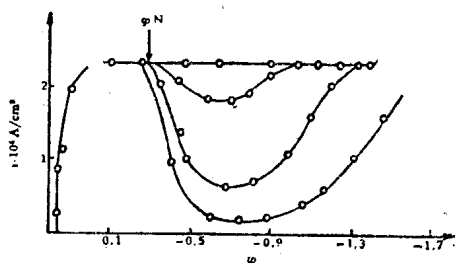


图 9. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子阴极还原的极化曲线. 自下而上:
 $10^{-3}\text{N K}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $10^{-3}\text{N K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 8 \cdot 10^{-3}\text{N Na}_2\text{SO}_4$;
 $10^{-3}\text{N K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 10^{-4}\text{N Na}_2\text{SO}_4$;
 $\varphi_N =$ 汞的零电荷电位.

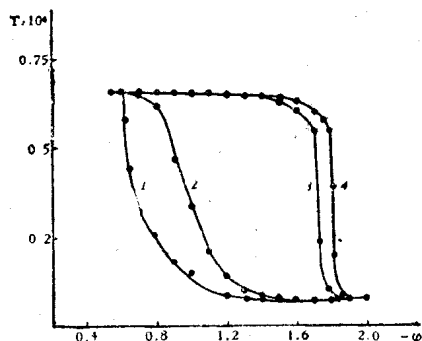


图 10. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 离子在滴汞阴极上还原的极化曲线. 1. $10^{-3}\text{N K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; 2. $10^{-3}\text{N K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10^{-3}\text{N}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$; 3. $10^{-3}\text{N K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5 \cdot 10^{-3}\text{N}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$; 4. $10^{-3}\text{N K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 10^{-4}\text{N}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{SO}_4$.

这些实验是“ ψ_1 效应”的意义的很好的说明, 这些效应反映了双层结构对于电极

过程动力学的影响。可是对于阴离子的电解还原机构的继续深入的研究导致了如下的结论，即迄今为止所采用的双层的概念还需要本质上的改进。实际上，让我们考察 $N(C_4H_9)_4^+$ 对于其他阴离子例如 $PtCl_4^{2-}$ 的还原过程的作用。在表征着这一过程的极化曲线上，与阴离子 $Fe(CN)_6^{3-}$ 以及 $S_2O_8^{2-}$ 的情况一样，也观察到由于阴离子被电极表面所排斥而引起的电流降落。可是如果在含有 $PtCl_4^{2-}$ 离子和过剩的 Na_2SO_4 的溶液

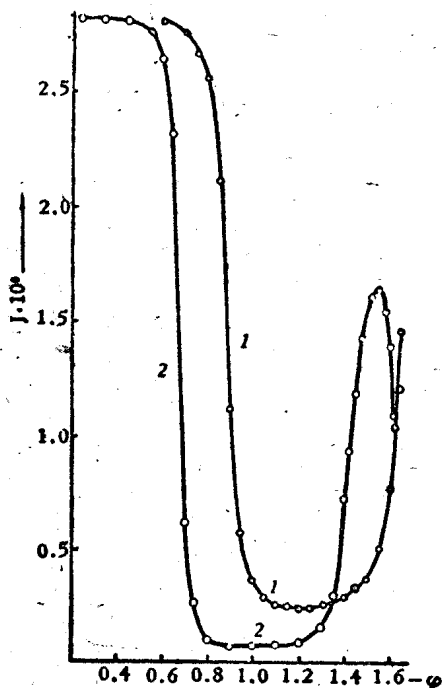


图 11. $PtCl_4^{2-}$ 离子在滴汞阴极上还原的极化曲线。1. $10^{-3}N K_2PtCl_6 + 0.1N Na_2SO_4$;
2. $10^{-3}N K_2PtCl_6 + 0.1N Na_2SO_4 + 10^{-2}N [N(C_4H_9)_4]_2SO_4$ 。

中添加 $N(C_4H_9)_4^+$ 的盐，那末和对于上面提到的那些阴离子所观察到的情况不同，电流强度的降落不但没有消失，而且至少在不太负的电位下还变得更加深刻了（图 11）。所以在这一情况下，用表面活性的 $N(C_4H_9)_4^+$ 来代替双电层中的 Na^+ （这无疑地将使 ψ_1 电位向正的方面发生很大的移动），非但不使有阴离子参加的反应加速，而且使它受到阻碍。如果我们仍旧象以前那样，认为 ψ_1 电位只依赖于离开电极表面的距离，即如果只考虑 ψ_1 电位的平均值，那末上述的这种结果是无法解释的。实际上，很明显，赫姆荷尔茨层中的电位应当是逐点地变化着的，并且在阳离子的直接近傍获得了比较正的数值。这就应该引起双

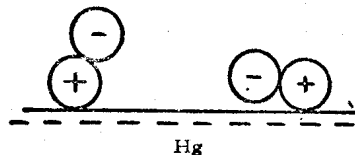


图 12. 汞-溶液界面上形成离子偶的示意图。

层中的阳离子和参加反应的阴离子之间形成离子偶（图 12）。从这个观点出发， $PtCl_4^{2-}$ 这一类的离子同 $S_2O_8^{2-}$ 以及 $Fe(CN)_6^{3-}$ 这另一类离子之间的行为的差别就变得很清楚。 $PtCl_4^{2-}$ 离子具有平面的结构，并且还由于包括在它的组成中的氯离子可以被汞吸附，所以可以假设，在还原反应的过渡状态下， $PtCl_4^{2-}$ 分布在汞表面的直接近傍。在这些条件下，中心离开表面相当远的大阳离子 $N(C_4H_9)_4^+$ 的电场对于过程速度所起的影响比 Na^+ 的电场所引起的影响要小，虽然在前一情况下， ψ_1 电位的平均值是比较正的。与此相反，在 $S_2O_8^{2-}$ 和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 的情况下，由于它们具有空间的构造， $N(C_4H_9)_4^+$ 的正电荷对于反应的有利的影响就可以充分地表现出来。有趣的是，在 $PtCl_4^{2-}$ 离子的还原时，应当区别过程的第一阶段和第二阶段，第一阶段亦即转变为 $PtCl_4^{2-}$ 离子的阶段，这时阳离子的作用表现得和 $Fe(CN)_6^{3-}$ 还原的情况完全一样；第二阶段亦即 $PtCl_4^{2-}$ 还原为金属 Pt 的阶段，其特性我在上面已经提起过了。迄今为止，所积累的关于阴离子还原的全部材料的批判性的分析表明了，对于反应的进行有着决定性

的意义的,不是双层中的 ϕ_1 电位的平均值,而是它的局部值。应该指出,在研究零电荷电位与表面活性的阴离子的浓度的关系时,叶辛 (Есин) 和馬尔科夫 (Марков) 也得到同一結論,即在双层的理論中必須考虑到与电极表面相平行的平面中电位的变化。以后艾尔許列尔 (Эршлер)、格雷姆和列維契进行了一些可以在这一方向扩展定量的双层理論的計算,可是迄今为止还没有引导到任何最后的結果。

对于电化学家說来,特別有兴趣的是阴离子的吸附对于有阳离子参加的反应动力学的影响。我想在本报告的最后部分簡短地談一談这个問題,关于这个問題現在已有大量的文献。象我已經說过的那样,阴离子在金属表面上的吸附表现得比阳离子要强烈得多;阴离子可以吸附在带有正电荷的和不带电荷的金属表面上,甚至于可以吸附在带有負电荷的表面上,如果表面的負电荷不是太大的話。文献中时常指出,引起阴离子在金属表面上吸附的那些化学力,是同形成例如 HgI_2^- 这一类型的具有中央带正电荷的原子的絡化物的化学力是一样的。比較正确地說,在阴离子的吸附时,視条件而定,我們可以观察到从純粹的范德华吸附或物理吸附直至真正形成表面化合物的全部过渡状况。例如,由于不带电荷的汞表面的吸附而引起的零电荷点的移动,与 HBr 溶液和空气界面上的吸附所引起的电位跃非常接近(图 13),因而在这一情况下,我們基本上是同物理吸附发生关系;可是当表面的正电荷增高时,在汞上特别是在許多固体金属上的吸附就显然地获得了化学相互作用的特性。

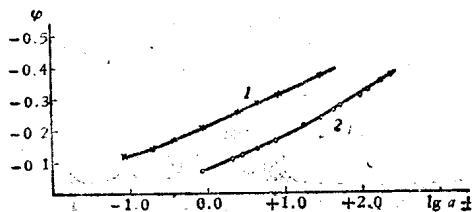


图 13. 溴化氢溶液中的吸附电位与溶液活度系数的关系。1. HBr 溶液-汞; 2. HBr 溶液-空气。

阴离子的吸附使 ϕ_1 电位向比較負的方面移动,很容易表明,如果按照我們一直遵循的那个途径进行,这应该使阳离子参加的反应加速。实际上,卡巴諾夫和約发 (Июфа) 还在战前就成功地表明了,阴离子在汞上的吸附使氢过电位强烈地降低。象 J. 海洛夫斯基 (Heyrovsky)、朗德尔斯 (Randles) 和許瓦勃 (Schwabe) 曾經表明的那样,阴离子的吸附也使得金属阳离子的放电反应以及形成的反应大大地加速。沒有疑問,表面层中的阳离子和阴离子之間的相互作用,在很多情况下不能够用我們一直应用的那种簡化了的靜电观点来解释,而必須考虑到在吸附的阴离子和参加反应的阳离子之間可以形成真正的絡合物。在許多情况下,以上的两种解释方法导致了相近的結論。例如,洛謝夫 (Лосев) 曾經观察到,以銻汞齐形式存在的銻的电离速度,在含有 I^- 的溶液中在寬广的浓度范围内与 I^- 的浓度成比例。这种現象既可以解释为由于 I^- 在汞表面上吸附而引起的 ϕ_1 电位变化的影响的結果,也可以解释为过程的第一步驟是 InI_2^- 型的絡合物的形成的結果。但是在某些情况下,所观察到的效应甚至連符号都同根据簡單的靜电理論所得出的結論不同,这无疑地指出了表面层中存在着化学的相互作用。我們用氢在鉛上的发生来举例說明。科洛底尔金 (Колодыркин) 曾經研究过这一过程的动力学随着碘吸附的变化,吸附是借助于示踪的碘原子来測定的,从图 14 可以看出,在負的电位下以及当电

极表面的充满度相当小时,与汞的情况一样,观察到过电位的降低,这可以用 ψ_1 效应来

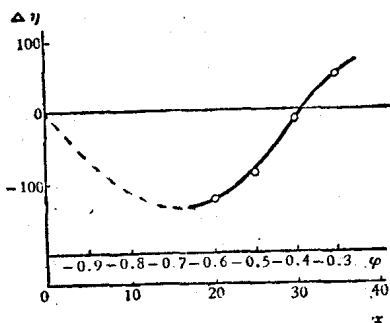


图 14. 在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4 + 10^{-3}\text{N KI}$ 溶液中, 氢过电位 $\Delta\eta$ 的变化对铅表面被吸附碘离子所复被的程度关系。

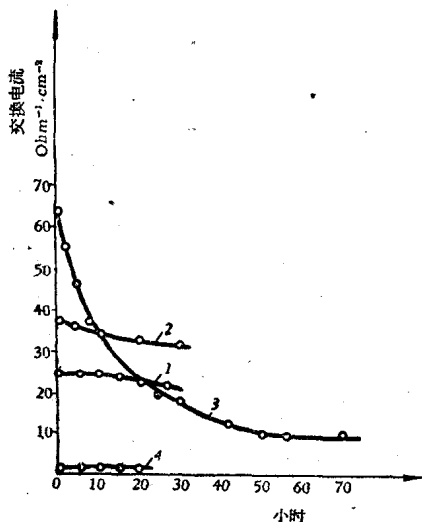


图 15. 铂电极上的交换电流密度对于同溶液接触的时间的关系。用 50 赫兹测量的阻抗中的欧姆组分的倒数来作为交换电流的度量。

1. NH_2SO_4 ($\varphi = 0.10$ 伏);
2. NHCl ($\varphi = 0.12$ 伏);
3. NHBr ($\varphi = 0.07$ 伏);
4. $\text{NH}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{N KI}$ ($\varphi = 0.0$ 伏)。

电位相对于同溶液中的氢电极。

解释。可是当过渡到比较正的电位和比较高的充满度时, 过电位的降低就被过电位的增高所代替。这一效应清楚地指出了铅和吸附的碘之间的结合性质的变化。多林 (Долин) 和艾尔许列尔在战前应用交流电的方法研究过 Pt 电极上的 $\text{H}_3\text{O}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_{\text{吸附}} + \text{H}_2\text{O}$ 这一反应的动力学, 他们得到这样的结论, 即卤素阴离子的吸附总归使得这一反应加速, 这是同简单的静电机构相符的。可是近年来卡巴诺夫和彼林采娃 (Биринцева) (图 15) 所进行的关于这一过程的比较详细的研究导致了略有不同一些的结果。当从 H_2SO_4 溶液转移至 HCl 和 HBr 溶液时, 实际上观察到了交换电流的增长, 但在 HBr 的情况下, 当溶液与电极长时间地接触时, 加速作用就转变为减慢的作用; 看来, 这是由于阴离子 Br^- 和 Pt 之间的结合的性质变化所引起的。I $^-$ 的吸附一开始就使得过程强烈地受到阻碍。让我们再注意到, 同刚才讨论过的个别的步骤不同, 在所有的情况下, 阴离子的吸附总归使得 H_2 分子在 Pt 上的总的电离过程受到阻碍。这种阻碍作用随着时间强烈地增长。在碘在铁上吸附的情况下, 阴离子和金属之间的比较紧密的相互作用的化学特性表现得特别清楚, 碘的吸附不仅引起氢过电位的增加, 而且也使得铁的溶解速度减慢, 因而可以说铁被吸附的碘钝化了, 完全和吸附氧的钝化作用相类似。

阴离子或带负电荷的氧原子在金属表面上的化学吸附对于电极反应可以引起如此强烈的阻碍作用, 以致于在电位向正方移动的时候, 氧化过程的速度可以降低, 而当如上所述的复杂的情况不存在时, 氧化过程的速度是随着电位的上升而增加的。现在用我和阿伊卡扬 (Айказян) 所得到的曲线 (图 16) 来举例说明, 这张图表示 H_2 在不同的溶液 (H_2SO_4 , HCl , HBr , HI) 中在旋转 Pt 电极上被氧化为 H_2O 的反应速度与电位 φ 的关系。当电位 φ 转移到比可逆氢电极要正的电位时, 电流强度首先是上升的, 然后观察到电流强度的下降, 下降的原因是因为出现了氧或卤素离子的化学吸附层。如果象通常所作的那样, 在进行测

量的时候所测量的不是电流强度对于 φ 的关系,而是 φ 对于电流强度的关系,那末,电流强度的增加将引起电位的突跃,例如,当氧在浓酸溶液中在Pt上发生时,在某一电流密度范围内观察到上述的现象(图17)。即使在这一情况下,也应该认为上述现

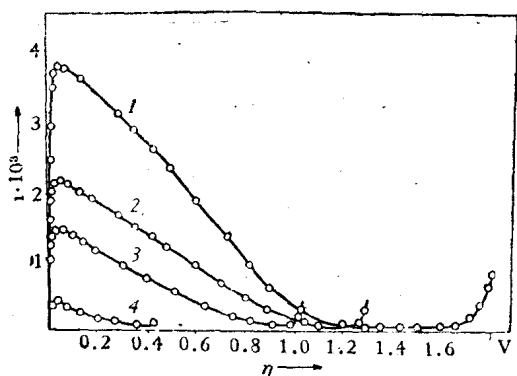


图16. 氧在旋轉铂电极上电离的极化曲线。
1. NH_4SO_4 ； 2. NHCl ； 3. NHBr ； 4. $\text{NHCl} + \text{KI}$ 。

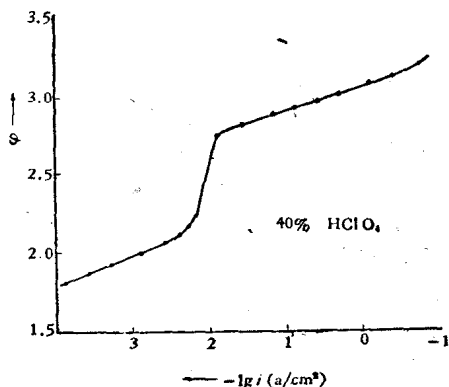
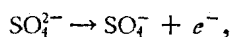


图17. 氧在光滑铂电极上在高氯酸溶液中阳极发生的极化曲线。

象的原因是由于在电极表面上发生了化学吸附的氧层,其中也可能有酸中的阴离子参加。有兴趣的是,象朱荣昭和糜天英不久之前所表明的那样,当氧在浓硫酸溶液中发生的时候,吸附层的出现阻碍了氧的发生,可是对于平行地进行的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 形成的反应并不发生任何影响,后一反应是按照如下的机构进行的:



看来,参加在这一反应的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或 SO_4^- 阴离子,比起分子氧的阳极发生中的中间产物氧原子来,与Pt表面的结合要微弱得多。确定了这样的事实,使我们可以解释过硫酸盐的工业生产中的许多现象,后者是制备 H_2O_2 的原料。

我的报告的标题是“双电层”。可是从以上所述的可以看出,现在双层理论的进一步的发展,不可能离开对于分界面上的化学的和物理化学的现象进行更广泛的研究。问题是在于建立特殊的金属表面化学,而进一步是建立半导体的表面化学,其中双层的电场表现出特殊的影响。

在电化学的领域内,还存在许多没有解决的和重要的实际问题,例如用电解法制备许多高熔点的金属,创造比较轻的和比较便宜的电化学电源,等等。在解决这些问题时,象我所希望的那样并且象实验已经部分地证明了的那样,理论研究的結果将找到自己的有益的应用。

【徐正炎译 朱荣昭校】

阳离子的吸附对电极过程动力学的影响

A. H. 弗魯姆金

一、阳离子的吸附对阳离子的电解还原和形成的影响

赫拉西門科 (Herasymenko) 和斯兰第克 (Slendijk) 曾經发现^[1], 溶液中阳离子的存在影响汞上的氢过电位, 后者随着阳离子浓度的增加而升高. 他們发现阳离子的效应随着电荷的增加而增长, 对于一价阳离子的情况是按照 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ 的次序. 在 La^{3+} 和 Th^{4+} 的存在下观察到过电位的很大的升高. 本文作者曾經企图找出这些现象与双电层中电位分布的关系^[2]. 让我们用 c 来表示反应粒子的体浓度, n 表示它们的电荷, 并用 ψ_1 表示反应粒子的电荷中心所处着的表面层中的那一点的电位. 反应粒子的表面浓度应与 $ce^{-\psi_1 n F / RT}$ 成比例, 而电子从电极轉移到反应粒子这一过程的速度, 亦即电流密度 i 应该等于

$$i = k c e^{-\psi_1 n F / RT} e^{-\alpha(\varphi - \psi_1) F / RT} = k c e^{-\alpha \varphi F / RT} e^{(\alpha - n) \psi_1 F / RT}, \quad (1)$$

这里 φ 是电极和溶液之间的电位差, α 是常数 ($0 < \alpha < 1$). 在研究逆反应时, 数量 α 应该用 $-\beta = -(1 - \alpha)$ 来代替, 而 n 则用 $n - 1$ 来代替, 所以反应速度与 $e^{(1 - \alpha) \varphi F / RT} e^{(\alpha - n) \psi_1 F / RT}$ 成比例; 显然, 包含 ψ_1 的乘项对于正反应和逆反应所起的影响是相同的.

如果 $n \geq 1$, 系数 $\alpha - n$ 是负的, 如果 $n \leq 0$, 它是正的. 这样, 在阳离子的放电或形成反应的情况下, 能导致 ψ_1 的正值增加的局外的阳离子的吸附 (庫伦的或特性的) 应该引起反应的阻滯, 而对于有阴离子参加的反应的情况则应该引起它的加速.

当把(1)式应用在氢离子 ($n = 1$) 放电的情况时曾經假设, 可以用双层的經典理論来计算距离电极表面一个离子半径处的 ψ_1 电位的值, 即假设 ψ_1 电位只依赖于离开电极表面的距离, 而不依赖于反应粒子或活性絡合物对于进入双层組成中的离子的相对的位置. 方程式(1)定量地表达了, 在 HCl 的稀溶液中加入 KCl 对于氢离子放电的阻滯作用^[3,4]. 象約发和卡巴諾夫用氢离子在汞电极上放电的例子首先指出的那样^[5], 在特性吸附的有机阳离子例如 $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ 的存在下, 观察到有阳离子参加的反应受到特別大的阻滯. 曾經用电化学方法和示踪原子的方法研究过 Cd, Zn 等金属汞齐和溶液中相应的离子之间的交换电流的降低. 在这一情况下, 降低的程度可以达到四个数量级或更大. 在鉄在酸性溶液中腐蝕的情况下, 观察到的现象特別有兴趣. 約发^[8]曾經表明, 在硫酸溶液中, 在自动溶解的稳定电位下, $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)^+$ 类型的有机阳离子几乎不引起氢过电位的升高和阳极过程的減慢, 因而在这些条件下显然并不吸附在金属上, 可是在 Br^- , 特别是 I^- 和 HS^- 等离子的存在下, 有机阳离子的阻碍作用就完全表現了出来 (图 1). 阴离子对于有机阳离子的吸附的促进作用是与它們在电极表