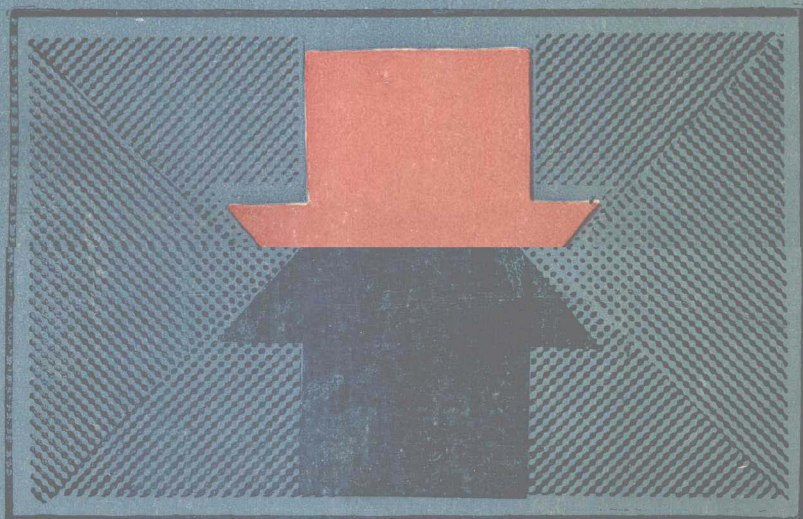


● XIAMEN DAXUE
CHUBANSHE

电 极 学 原 理

● 吴 辉 煌 编 著



电极学原理

吴辉煌 编著

内 容 简 介

电极学是现代电化学的核心组成部分。本书旨在阐明电极学的基本概念、模型与原理,并通过
对若干重要论题的系统讨论,反映出现代电化学学科的综合性、边缘性和实用性。

全书由六章组成,分别为:双电层与电吸附,电化学动力学基本原理,半导体电极过程,电催化,
电极上的新相形成,光电化学等。书中编有部分习题并列出重要参考文献。

本书可作为物理化学(电化学)专业本科教材和研究生的参考教材或电化学工程、电冶金、腐蚀
工程等专业的教学参考书,也可供从事电化学和电分析研究的科学工作者和从事化学电源、电镀、
电解与电合成等实际工作的工程技术人员参考。

前 言

电极学(electrodics)是现代电化学的主要组成部分,它以带电相之间界面尤其是电子导体/离子导体界面的结构、性质与表征;界面上电荷传递及相关的过程和现象为主要研究对象。三十多年来,电极学得到迅速发展,形成了完整的理论体系,而且正在以崭新独立学科的姿态立于科学之林。电极学具有明显的应用背景和应用前景,其部分研究工作正是围绕着解决能源、材料、环境和生命等重大科技问题而展开的。从我国社会主义建设的实际需要出发,厦门大学化学系自60年代初正式把电极过程动力学和电化学研究方法列为本科生和研究生的专业课。多年来我们得到国家自然科学基金和福建省自然科学基金的大力资助,开展了一些重要项目的研究,随着教学改革逐步深入,所述课程的内容得以不断充实和更新。本书是根据编者近几年来授课的讲义选编修改而成的。

本书旨在较系统地阐明电极学的基本概念和原理,并通过介绍若干重要领域的新成就来反映电化学学科的综合性和边缘性和实用性。由于课程分工和篇幅限制,本书中有关电化学实验方法的内容仅以足够说明电极过程原理为限。为了便于读者掌握要点、学以致用,书末附有部分习题。虽然编者抱有良好愿望,但由于学识浅薄,书中难免存在错漏之处,竭诚希望专家和读者批评指正。

厦门大学化学系电化学教研室对编者的工作给予大力支持,周绍民教授认真审阅了全书并提出许多宝贵意见,厦门大学出版社的同志为本书的出版做了大量的细致工作,谨向他们致以衷心的感谢。

编者

1988年11月

目 录

前言

第一章 双电层与电吸附

1.1 理想极化电极的热力学

1.1.1 两类典型的带电界面相

1.1.2 相间电位差

1.1.3 带电界面上的 Gibbs-Duhem 公式

1.1.4 电极表面电荷和零电荷电位的测定

1.1.5 相对表面过剩量的测定

1.1.6 表面过剩熵和过剩体积的测定

1.2 没有特性吸附时的双电层

1.2.1 引言

1.2.2 分散层理论

1.2.3 金属电极上的溶剂层模型

1.2.4 凝胶-偶极模型

1.3 电极上的吸附; 总论

1.3.1 电极上吸附的特点

1.3.2 吸附等温线与二维状态方程

1.3.3 实验方法

1.4 离子的特性吸附

1.4.1 Esin-Markov 效应

1.4.2 离子的吸附行为

1.4.3 离子特性吸附对双电层电位分布的影响

1.5 有机分子的吸附

1.5.1 可逆吸附的定性特征

1.5.2 标准吸附自由能同电变量的关系

1.5.3 表面层模型

1.6 欠电位沉积

1.6.1 微分等温线与吸附假电容

1.6.2 欠电位沉积的热力学

1.6.3 电吸附价

1.6.4 多态化学吸附的解释

第二章 电极反应动力学基础

2.1 引言

2.1.1 电极反应是特殊的多相化学反应

2.1.2 Faraday 电流与非 Faraday 电流

2.1.3 极化与过电位	(37)
2.2 电荷传递过程的唯象描述	(38)
2.2.1 反应速度与电极电位的关系	(38)
2.2.2 稳态极化曲线	(40)
2.2.3 动力学参数的意义及其测定	(40)
2.2.4 双电层结构与反应速度	(43)
2.3 电荷传递理论	(45)
2.3.1 重要概念	(45)
2.3.2 静电理论	(47)
2.3.3 热理论	(51)
2.4 传质的影响	(52)
2.4.1 稳态传质的半经验处理——Nernst 扩散层模型	(52)
2.4.2 扩散过电位	(54)
2.4.3 传荷与传质联合控制时的 i - E 曲线	(56)
2.4.4 快速电极反应动力学参数的测定	(57)
2.5 多步骤电极过程	(58)
2.5.1 速度决定步骤	(58)
2.5.2 动力学方程的理论推导: 稳态法和准平衡法	(58)
2.5.3 二步过程	(59)
2.6 均相化学反应为速度决定步骤的电极过程	(60)
2.6.1 反应过电位	(61)
2.6.2 反应层	(62)
2.6.3 极限动力电流	(63)
2.7 包含吸附的电极过程	(63)
2.7.1 反应物或产物为特性吸附品种的情况	(63)
2.7.2 包含吸附中间物的电极反应	(64)
2.7.3 非反应性物种吸附对反应速度的影响	(66)
2.8 “多电极”体系	(67)
2.8.1 平行电极过程	(67)
2.8.2 混合电位体系	(68)
2.9 电极反应机理的确定	(69)
2.9.1 确定机理的一般方法	(69)
2.9.2 化学计量数	(70)
2.9.3 电化学反应级数	(71)
2.9.4 机理研究的实例	(72)
第三章 半导体电极过程	(75)
3.1 固体与溶液中的能级	(75)
3.1.1 固体中的电子状态	(75)
3.1.2 溶液中氧化还原体系的能级	(77)
3.1.3 能量的电化学标度与物理标度的关系	(80)
3.2 半导体/溶液界面区	(80)

(721)	3.2.1 Helmholtz 层与固体表面电荷的起源	(80)
(881)	3.2.2 半导体内的空间电荷层	(82)
(881)	3.2.3 表面态	(83)
(881)	3.2.4 电容测定与能带边缘的确定	(84)
(881)	3.3 半导体电极上的氧化还原反应	(88)
(881)	3.3.1 电荷传递过程的理论分析	(88)
(881)	3.3.2 理论与实验比较	(91)
(881)	3.3.3 绝缘体电极上的载流子注入	(93)
(881)	3.4 其它过程	(94)
(881)	3.4.1 氢与氧的析出	(94)
(881)	3.4.2 半导体的腐蚀	(95)
(881)	3.4.3 高电流过程	(97)
(881)	3.5 金属氧化膜电极	(98)
(881)	3.5.1 金属/氧化膜/溶液界面区	(98)
(881)	3.5.2 金属氧化膜电极上的电子传递	(100)
(881)	第四章 电催化	(101)
(881)	4.1 电催化的一般概念	(101)
(881)	4.1.1 电极催化作用的主效应与次效应	(101)
(881)	4.1.2 电催化中的关联	(103)
(881)	4.1.3 影响电催化活性的因素	(105)
(881)	4.2 氢析出反应的电催化	(108)
(881)	4.2.1 反应机理与 $\log i_0$ 的实验结果	(108)
(881)	4.2.2 催化活性与金属的性质	(112)
(881)	4.2.3 有机物电还原中金属的催化作用	(114)
(881)	4.2.4 单晶电极的催化活性	(115)
(881)	4.3 氧的电催化	(115)
(881)	4.3.1 氧还原的反应机理	(115)
(881)	4.3.2 金属上的氧还原	(117)
(881)	4.3.3 非金属上的氧还原	(119)
(881)	4.3.4 氧析出反应	(122)
(881)	4.4 电催化氧化	(124)
(881)	4.4.1 金属阳极上反应性氧化膜的状态	(124)
(881)	4.4.2 铂氧化膜上氢的阳极氧化	(125)
(881)	4.4.3 有机物的阳极氧化	(127)
(881)	4.4.4 氯析出反应	(129)
(881)	4.5 化学修饰电极	(130)
(881)	4.5.1 UPD 层的电催化效应	(130)
(881)	4.5.2 多相氧化还原催化	(133)
(881)	4.5.3 有机物电合成用的选择性修饰电极	(135)
(881)	第五章 电极上的新相形成	(137)
(881)	5.1 金属电结晶	(137)

(08)	5.1.1 电结晶生长的微观状况	(137)
(58)	5.1.2 电化学成核理论	(138)
(68)	5.1.3 金属原子表面扩散动力学	(139)
(18)	5.1.4 电沉积层的结构	(142)
(88)	5.2 成核与生长机理的确定	(144)
(88)	5.2.1 单核生长	(144)
(10)	5.2.2 二维多核生长	(145)
(80)	5.2.3 三维生长	(146)
(10)	5.3 溶液中传质对金属沉积物形貌的影响	(148)
(10)	5.3.1 表面粗糙度的增大	(148)
(60)	5.3.2 枝晶生长	(149)
(90)	5.3.3 金属粉末的形成	(150)
(80)	5.3.4 整平作用	(151)
(80)	5.4 阳极膜的生长	(152)
(001)	5.4.1 金属的阳极行为	(152)
(101)	5.4.2 阳极膜形成的一般机理	(154)
(101)	5.4.3 高电场下的膜生长——Cabrera-Mott 模型	(156)
(101)	5.4.4 正比的对数生长定律	(158)
(801)	5.4.5 阳极膜溶解对膜生长的影响	(160)
(201)	5.4.6 阳极膜的形态与组成	(160)
(80)	第六章 光电化学	(162)
(801)	6.1 金属电极上的光电子发射	(162)
(511)	6.1.1 基本过程	(162)
(111)	6.1.2 主要实验规律	(163)
(211)	6.1.3 在双电层和电极动力学研究中的应用	(165)
(211)	6.2 半导体电极的光效应	(166)
(211)	6.2.1 半导体内的光吸收	(166)
(711)	6.2.2 半导体/电解液界面上的光伏效应	(167)
(011)	6.2.3 光电流理论	(168)
(551)	6.2.4 “电流加倍”反应	(170)
(151)	6.3 激发态分子的光电化学	(171)
(151)	6.3.1 激发态分子引起的光电流过程	(171)
(251)	6.3.2 光敏化作用	(172)
(751)	6.4 电化学发光	(175)
(051)	6.4.1 半导体电极过程中的发光	(175)
(051)	6.4.2 ECL 过程	(176)
(051)	6.5 太阳能的光电化学转换	(177)
(851)	6.5.1 PEC 太阳能电池的基本原理	(177)
(251)	6.5.2 光电极的腐蚀及防止	(179)
(751)	6.5.3 半导体分散体系	(180)
(721)		晶核中金属 1.2

参考文献.....	(182)
习题	(185)
符号表	(195)

第一章 双电层与电吸附

1.1 理想极化电极的热力学

1.1.1 两类典型的带电界面相

标志两相之间边界的理想平面称为界面(interface)。如果研究体系只涉及一个相,则标志 α 相(体系)与 β 相(环境)之间边界的理想平面称为 α 相的表面(surface)。“自由表面”(free surface)这一术语专门用于描述同真空或“惰性”气体接触的凝聚相的表面,如真空中或稀薄气体中金属的自由表面,蒸气中液体的自由表面等。

在新形成的自由表面附近,凝聚相粒子由于受到不平衡的作用力,为使体系达到平衡,通常会引起局部体相性质的变化。这个从自由表面延伸至体相内、性质不同于体相的三维区域称为表面区(surface region)。“表面”一词有时被用作“表面区”的同义词。类似地,位于两个体相之间、但性质不同于这两个体相的三维区域称为界面区(interfacial region)。界面区可视为独立相,因而也称为界面相(interphase)。IUPAC建议:术语“界面”和“界面相”必须分开使用,不要把前者作为后者的同义词。界面区与体相之间没有明显的边界,因此界面相的厚度取决于描述这个区域的模型。界面相的参量原则上只能整体地给予定义,但在某些场合下将这些参量分解为两个相的贡献是方便的。换言之,可以认为界面相是由毗邻的两个表面区组成的(见图1.1)。必须注意,上述表面区的性质一般不同于两个相各自的自由表面的性质,因为起作用的力场并不相同。

带电界面相是指含有自由带电组分(如自由电子或离子)的两个体相之间的界面区。通常,这些自由带电组分会在表面区富集或耗尽,从而引起表面区的净电荷(当然,净电荷也可减小到零)。但是,整个界面相必须满足电中性条件。带电界面相有两种极端情况,即不可极化的(unpolarizable)与可极化的(polarizable)界面相。

理想不可极化的界面相是指构成界面的两个体相拥有共同的带电组分,且它们能够不受阻碍地穿过界面区而进行交换的情况。理想可极化界面区是指两个体相不存在共同的自由带电组分或者共同的带电组分不能进行交换的情况。换言之,在理想不可极化界面相两侧不存在这种平衡。对电极/溶液界面区而言,上述两种极端情况常被称为理想可极化电极和理想不可极化电极。电极的可极化性还可从电流-电位关系加以区别,在理想可极化电

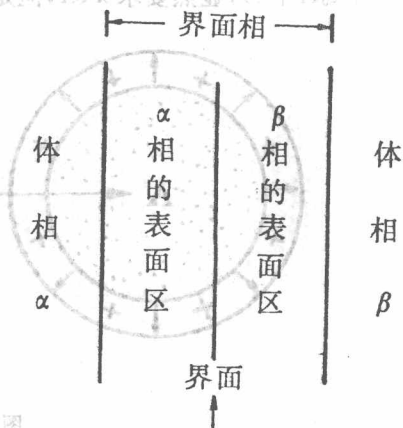


图 1.1 两相之间的界面区

极上,外加电压会使其表面电荷密度发生变化,但不会引起穿过界面区的电流流动,因而特别适合于界面性质的研究。严格遵从理想行为的电极虽不存在,但某些实际电极的特性相当接近于理想化情况。例如, Hg/KCl 溶液体系属于可极化电极,而 Ag/AgNO_3 溶液体系属于不可极化电极。必须记住,实际电极的可极化性并非绝对的性质,它与实验条件紧密相关。若在 Hg 和 KCl 溶液之间施加足够大的电位差,由于发生析氢或汞溶解的电化学反应,其界面相将变为不可极化的。

1.1.2 相间电位差

相间界面区的特征现象之一是电荷的空间分离并由此引起电位差。先讨论真空中实物相的情况。如图 1.2 所示,当金属置于真空中,球体内 A 点与真空中无穷远处不带电的参考点 R 之间存在电位差 φ ,称为 Galvani 电位或内电位(inner electric potential)。一般地说, φ 起源于两部分的贡献,即

$$\varphi = \psi + \chi \quad (1.1.1)$$

其中 ψ 是金属携带的自由静电荷引起的电位,称为 Volta 电位或外电位(outer electric potential),它可按静电学公式计算而得,如 $\psi = q/4\pi\epsilon_0 r$, ϵ_0 为真空中的电容率, r 为球体半径。另一方面, χ 是由表面偶极引起的电位,称为表面电位(surface potential)。金属的电子有很大的动能,即使在 0K 时也有部分电子逸出晶体边界而形成表面偶极,从而建立起表面电位。类似地,如果实物相是溶液,除溶液表面带有一定数量的自由静电荷外,由于表面上溶剂分子的择优取向或表面层中阳、阴离子与表面相距不同,都会引起电位差。电位值可由移动单位试验电荷所做的功来确定,而确定 ψ 值的关键在于选取与球表面相距合适的点。由于在离球面 x 处的静电位为 $1/4\pi\epsilon_0(r+x)$,显然要求 $x \ll r$,但是 x 不宜太小,否则必须考虑库仑力以外的力的影响。在

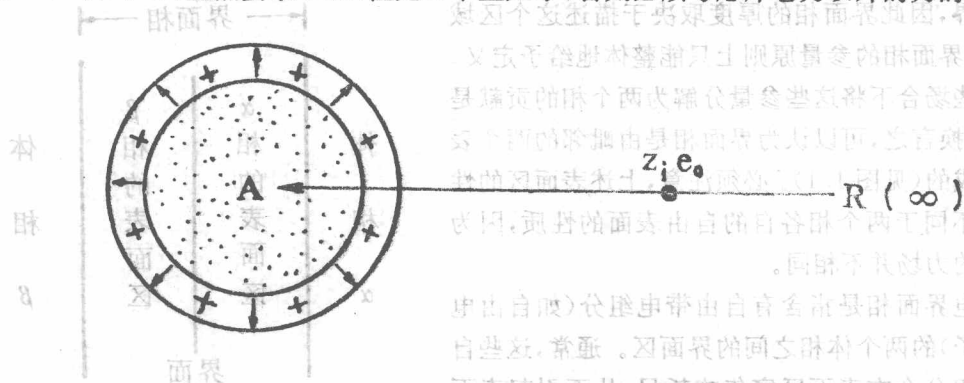


图 1.2 电化学位的组成

这些额外的力中镜像力是最长程的力,它是试验电荷和由它诱导产生的导电相中大小相等、符号相反的象电荷之间的作用力。粗略计算表明,当 x 在 $10^{-7} \sim 10^{-6}\text{m}$ 范围内镜像力可略去不计,因此通常认为外电位是离金属或溶液表面 10^{-6}m 处那点的电位。

把试验电荷(带电粒子)从真空中无穷远处 R 移至 α 相中,所做的功实际上由 W_1 和 W_2 两部分组成: W_1 是粒子与 α 相互作用的化学功,其值等于粒子在 α 相中的化学位 μ_i ,而 W_2 即粒子进入 α 相时所做的静电功 $z_i e_0 \varphi$, z_i 为带电粒子的电荷数,对电子而言 $z_i = -1$, W_1 与 W_2 之和

称为电化学位 $\bar{\mu}$ (electrochemical potential), 于是

$$\bar{\mu} = \mu_i + z_i e_0 \varphi \quad (1.1.2)$$

实验上只可测得 $\bar{\mu}$ 或两个相中的电化学位之差, 而不能用实验的办法把这个总功分解为静电功和化学功两部分。

在电化学中最常遇到的相间电位差是两金属间的接触电位差和金属/溶液界面电位差。由式(1.1.2)可知, α 相中 A 点与 β 相中 B 点之间的内电位差 $\Delta\varphi (= \varphi^a - \varphi^b)$ 与电化学位之差的关系为

$$\bar{\mu}_i^a - \bar{\mu}_i^b = \mu_i^a - \mu_i^b + z_i e_0 \Delta\varphi \quad (1.1.3)$$

可见, 除非 β 和 α 是相同的实物相 (即 $\mu_i^b = \mu_i^a$), A 和 B 两点间的内电位差是不可测的。

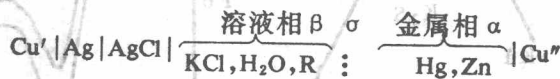
金属与溶液间的内电位差 $\Delta\varphi$ 是电化学中的重要物理量。由于它是不可测的, 实验上往往用参比电极同待测电极组成电池, 并将测得的电池电动势 E 表示为

$$E = E^M - E^R \quad (1.1.4)$$

E^M 和 E^R 分别是两个电极的电位值。倘若已知 E^R , 由 E 可求得 E^M 。必须注意, $E^M \neq \Delta\varphi$, 二者相差一个常数, 有关分析可参阅文献[1]。

1.1.3 带电界面上的 Gibbs-Dühem 公式

界面相形成的另一特征现象是吸附。当有吸附时界面相的状态可由 Gibbs-Dühem 公式定量地描述。现讨论如下体系:



α 和 β 之间的界面相 σ 视为具有一定厚度的区域, 其边界具有邻近相的结构。如果界面的曲率半径很大, 且略去边缘效应, 则界面相的 Gibbs-Dühem 公式为

$$S^s dT - V^s dp + A d\gamma + \sum_i m_i^s d\bar{\mu}_i = 0 \quad (1.1.5)$$

γ 为界面张力, A 为面积, m_i 为组分 i 的摩尔数, 其它符号具有通常的意义。对所述界面相而言, 包含 Hg^+ 、 Zn^{2+} 、 e^- 、 K^+ 、 Cl^- 、 H_2O 和有机物 R 七个品种, 但相应的七个 $\bar{\mu}_i$ 只有四个是独立的, 必须消去其中的三个, 并要求把体系电动势引入式中。利用 α 相和 β 相中各自的平衡关系和电中性关系可以导出^[R2]

$$-d\gamma = \Gamma_s dT - \Gamma_v dp + q_M de_- + \Gamma_{\text{Zn}^{2+}} d\mu_{\text{Zn}} + \Gamma_{e^-} d\mu_{e^-} + \Gamma_{\text{K}^+} d\mu_{\text{K}^+} + \Gamma_R d\mu_R \quad (1.1.6)$$

式中 Γ_s 和 Γ_v 分别称为表面过剩熵和表面过剩体积 (surface excess entropy and volume), q_M 为金属上的电荷密度, $\Gamma_{\text{Zn}^{2+}}$ 、 Γ_{e^-} 和 Γ_R 为相对表面过剩量 (relative surface excesses), 它们都是界面区的重要性质。

式(1.1.6)中 $e_- = -(\bar{\mu}_{e^-} - \bar{\mu}_{\text{Ag}})/F$, 是由参比电极中的可逆阴离子定义的电位, 它与由外电路测得的电动势 E_- 不同。例如, 当用 Ag/AgCl 电极作为参比电极时

$$e_- = E_- + (\mu_{\text{AgCl}} - \mu_{\text{Ag}})/F$$

总之, e_- 和 E_- 相差一个常数, 差额依参比电极而异。于是, $de_- = dE_-$ 。

如果所用的参比电极是对阳离子 (如 K^+) 可逆的, 结果与式(1.1.6)相似, 但式中 e_- 应由 e_+ 代替, Γ_{e^-} 应由 Γ_{e^+} 代替。式(1.1.6)是由 $z-z$ 型电解质 KA 导出的, 如果电解质为 $\text{K}^+ \text{A}^-$ 型,

则在恒温恒压,无 Zn 和 R 存在的条件下可得

$$-d\gamma = q_M dE_{\pm} + (\Gamma_{\mp}^{\infty}/v_{\mp})d\mu \quad (1.1.7)$$

根据全微分的性质,由式(1.1.6)或(1.1.7)可得到一系列的交叉微分关系,它们为界面性质的测定提供了依据。

1.1.4 电极表面电荷和零电荷电位的测定

测定电极界面性质的方法很多,常见的有界面张力法(电毛细曲线测定)和交流电桥法(微分电容曲线测定),其实验装置与测量技术在文献[2]中有较详细介绍。

电毛细曲线(electrocapillary curve)是在恒定温度、压力和浓度条件下的 $\gamma-E$ 关系曲线,如图 1.3A 所示。根据式(1.1.6),由该曲线可测得不同电位下的电极电荷 q_M :

$$q_M = -(\partial\gamma/\partial E)_{T,P,\mu} \quad (1.1.8)$$

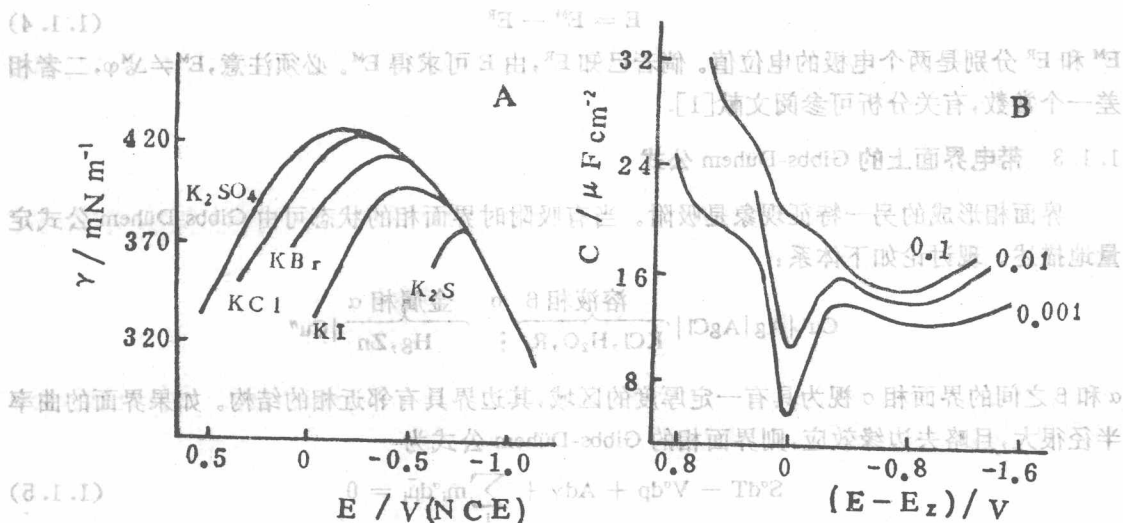


图 1.3 不同电解质溶液中 Hg 电极的电毛细曲线(A)和 NaF 溶液中的微分电容曲线(B)

式(1.1.8)称为 Lippmann 方程,式中 E 不带下标“ $\pm$ ”,这是因为该微商与参比电极无关。图 1.3A 中界面张力极大对应的电位值 E_z 称为零电荷电位(potential of zero charge)。由式(1.1.8)可知,当 $E=E_z$ 时 $(\partial\gamma/\partial E)_{E_z}=0$,因而 $q_M=0$;而当 $E>E_z$ 时,电极上带正电荷($q_M>0$);当 $E<E_z$ 时,电极上带负电荷($q_M<0$)。

理想极化电极的行为类似于电容器。微分电容曲线即在恒定温度、压力和浓度条件下电极微分电容 C 与电极电位的关系曲线。按定义,

$$C = (\partial q_M / \partial E)_{T,P,\mu} \quad (1.1.9)$$

虽然 C 随电位改变,但如果测量用的电位偏移 δE 不超过几 mV ,则 C 值可被测定,且与 δE 的大小无关。由式(1.1.9)和(1.1.8)可得

$$C = (\partial q_M / \partial E)_{T,P,\mu} = -(\partial^2 \gamma / \partial E^2)_{T,P,\mu} \quad (1.1.10)$$

因此由微分电容可求 q_M 和 γ ,即

$$q_M = \int_{E_z}^E C dE \quad (1.1.11)$$

$$\gamma = \gamma_{E_z} - \int_{E_z}^E C dE^2 \quad (1.1.12)$$

使用式(1.1.11)和(1.1.12)时要求预先知道 E_z 和 γ_{E_z} 。除非在特殊情况下(如研究支持电解质浓度固定时的中性物质的吸附),否则电容测定需要有电毛细资料作补充。

零电荷电位 E_z 是一个特征的电化学性质,它不仅是界面张力极大值所对应的电位,在没有特性吸附物种存在的稀溶液中,也是微分电容曲线上电容极小值所对应的电位。在 §1.3.3 中将进一步了解到,如果没有特性吸附离子存在,当 $E=E_z$ 时分散层中的电荷为零;如果有特性吸附离子存在,当 $E=E_z$ 时分散层中的电荷与紧密层中的电荷数量相等而符号相反。必须指出, $q_M=0$ 并不意味着电极/溶液界面电位差为零。 E_z 不仅与金属本质和表面晶体取向有关,而且与溶液组成有关,尤其是受特性吸附物种的严重影响。除热力学方法外,零电荷电位尚可由其它方法测得(详见文献[R1])。在双电层理论的讨论中,常把没有特性吸附时的 E_z 值作为金属电极电位的参考点,这就是所谓的“合理电位”(rational potential)。

1.1.5 相对表面过剩量的测定

根据式(1.1.7),对 K_+A_- 型的电解质

$$\Gamma^w = -v_- (\partial \gamma / \partial \mu)_{T,P,E+} \quad (1.1.13)$$

在恒 T 和 P 下, μ 的变化可用平均离子活度 $a_{\pm}$ 的变化表示,即式(1.1.13)可改写为

$$\Gamma^w = - (v_+ / v) (\partial \gamma / \partial \ln a_{\pm})_{T,P,E+} \quad (1.1.14)$$

$v = v_+ + v_-$, 由式(1.1.14)可知,在不同浓度下测得 $\gamma-E_+$ 曲线族,然后由恒 E_+ 下的内插值可得 Γ_- , 根据同样的原理可求得 Γ_+ 。

利用微分电容数据也可得 Γ 值^[R2]。Grahame 引入分别同 Γ^w 和 Γ^w 对应的微分电容组分 C_+ 和 C_- , 在恒定温度、压力和电极组成的条件下,

$$z_{\pm} F (\partial \Gamma_{\pm}^w / \partial E_{\mp})_{\mu} = -C_{\pm} \quad (1.1.15)$$

把式(1.1.8)和(1.1.13)代入上式,有

$$(\partial C_{\pm} / \partial E_{\mp})_{\mu} = z_{\pm} v_{\pm} F (\partial C / \partial \mu)_{E_{\mp}} \quad (1.1.16)$$

由于 $(\partial C / \partial \mu)_{E_{\mp}}$ 可从不同浓度时的电容实验值得到,因此依次积分可求出 $C_{\pm}$ 和 $\Gamma_{\pm}^w$ 。

物种 i 的相对表面过剩量是界面相中该物种对另一参比物种(如溶剂 H_2O) 的过剩值。已导出

$$\Gamma_i^w = A^{-1} [m_i^o - (m_w^o / m_w^s) m_i^s] \quad (1.1.17)$$

严格地说, Γ_i^w 与吸附量 $(m_i^o - m_i^s)/A$ 或表面浓度 m_i^o/A 是互不相等的。但在实际中常把 Γ_i^w 近似地视为吸附量,相当于假定 $(m_w^o / m_w^s) \approx 1$ 。

图 1.4 示出汞/溶液界面上某些离子的相对表面过剩量与电变量的关系,可以看出:(1) Γ_- 和 Γ_+ 分别随 q_M 绝对值的增大而增大,这是由于离子与电极互相作用增强的结果;(2) 当 q_M 很负时, Γ_- 达到某一极限值;(3) 除了 KF 溶液外,当 $q_M > 0$ 时 Γ_+ 不是变为负值,而是随 q_M 的增

大而增大,归因于阴离子特性吸附抵销了电极上正电荷的作用。

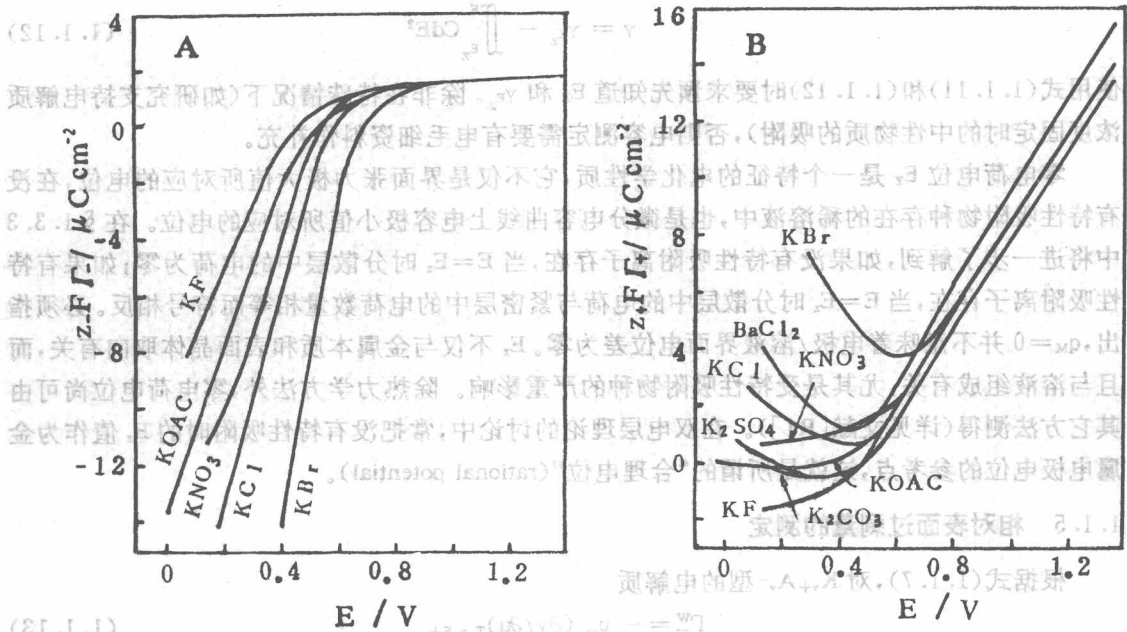


图 1.4 汞电极上阴离子(A)和阳离子(B)的相对表面过剩量,由 25°C 0.1mol/L 溶液测得

1.1.6 表面过剩熵和过剩体积的测定

根据式(1.1.6), Γ_s 和 Γ_v 形式上可表示为

$$\Gamma_s = - (\partial \gamma / \partial T)_{p, e_{\pm}, \mu_1} \quad (1.1.17)$$

$$\Gamma_v = - (\partial \gamma / \partial p)_{T, e_{\pm}, \mu_1} \quad (1.1.18)$$

但 Γ_s 和 Γ_v 的测定实际上是根据如下交叉微分关系进行的

$$(\partial \Gamma_s / \partial q)_{T, p, \mu} = - (\partial e_{\pm} / \partial T)_{p, q, \mu_{KA}} \quad (1.1.19)$$

$$(\partial \Gamma_v / \partial q)_{T, p, \mu} = + (\partial e_{\pm} / \partial p)_{T, q, \mu_{KA}} \quad (1.1.20)$$

因 $e_{\pm}$ 与 $E_{\pm}$ 只差一个常数, $e_{\pm}$ 的温度系数与压力系数可由实验可测的 $E_{\pm}$ 的相应系数代替。式(1.1.19)和(1.1.20)积分后,得

$$\Gamma_s(q_M) = \Gamma_s(q_M = 0) - \int_0^{q_M} (\partial E_{\pm} / \partial T)_{p, q, \mu_{KA}} dq \quad (1.1.21)$$

$$\Gamma_v(q_M) = \Gamma_v(q_M = 0) + \int_0^{q_M} (\partial E_{\pm} / \partial p)_{T, q, \mu_{KA}} dq \quad (1.1.22)$$

$\Gamma_s(q_M = 0)$ 和 $\Gamma_v(q_M = 0)$ 可根据式(1.1.17)和(1.1.18)由测定 $\gamma_{E_{\pm}}$ 的温度系数和压力系数而得。表面过剩熵 Γ_s 和表面过剩体积 Γ_v 均可分解为由离子和由溶剂分子引起的两部分贡献。溶剂的贡献部分 S^* 和 V^* 被称为溶剂的过剩熵和过剩体积(solvent excess entropy and volume)。

$$S^* = \Gamma_s - \sum \Gamma_i S_i \quad (1.1.23)$$

$$v^* = \Gamma_v - \sum_i \Gamma_i \bar{V}_i \quad (1.1.24)$$

Γ_i 是离子的表面过剩量, S_i 和 $\bar{V}_i$ 是离子的偏摩尔熵和偏摩尔体积。假定界面相的偏摩尔量与溶液体相的相同, 可求出的 S^* 和 v^* 同表面电荷的关系。

Γ_s 和 Γ_v 的实验资料尚少, 图 1.5 示出若干 Γ_s 、 S^* 的测定结果, 可以看出 Γ_s 对溶液中阴离子的本质很敏感。 $S^* \sim -q_M$ 曲线的特征是在 $q_M = -4 \sim -10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 附近出现极大值。这被解释为水偶极子的取向强烈地受界面场的影响, 水偶极子的天然优先取向是氧端朝向汞。

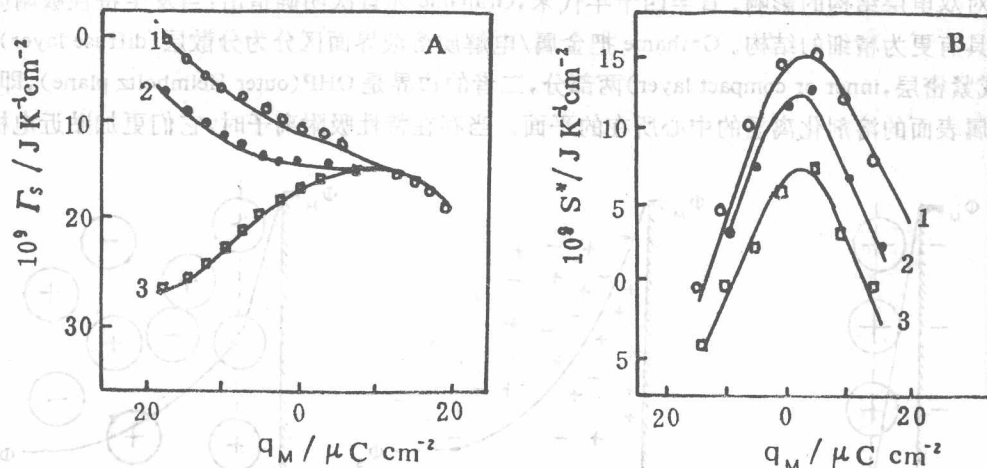


图 1.5 表面过剩熵 Γ_s (A)、溶剂过剩熵 S^* (B)与表面电荷的关系
25°C, latm 下的 0.1 mol/L 水溶液, 曲线 1. NaNO_3 , 2. NaCl , 3. NaF

新近 Harrison 等^[4]提出“双电层的生成熵”(entropy of formation of double layer)的概念, 它与 Γ_s 不同。双电层的生成熵 $\Delta S^{\text{M-soln}}$ 为

$$\Delta S^{\text{M-soln}} = S^\sigma - (m_{\text{Hg}}^\sigma S_{\text{Hg}}^0 + m_{\text{w}}^\sigma \bar{S}_{\text{w}} + m_{+}^\sigma \bar{S}_{+} + m_{-}^\sigma \bar{S}_{-})$$

这就是说, $\Delta S^{\text{M-soln}}$ 表示界面相中各组分熵的总和同它们处在体相时的熵的总和之差。表面过剩熵 Γ_s 则表示界面相中由于张力和其它力引起的过剩组分的熵同参比组分的过剩熵的总和。

1.2 没有特性吸附时的双电层

1.2.1 引言

热力学测定提供了整个界面区的宏观参数, 但这些参数需要由界面区的结构模型加以合理地解释。电极/溶液界面区的最早模型是 19 世纪末 Helmholtz 提出的平板电容器模型(也称紧密层模型), 他认为金属上的过剩电荷必须被溶液相中贴近电极表面的电荷符号相反的离子层所中和。这种由符号相反的两个电荷层构成界面区的概念, 便是“双电层”(electrical double

layer)一词的起源。双电层理论的发展经历了若干主要发展阶段。继 Helmholtz 之后, Gouy 和 Chapman 在本世纪初不谋而合地提出了分散双电层模型。他们考虑到界面溶液侧的离子不仅受金属上电荷的静电作用, 而且受热运动的影响, 因此电极表面附近溶液层中的离子浓度是沿着远离电极的方向逐渐变化的, 直至最后在溶液本体呈均匀分布。Gouy-Chapman 模型的缺点是忽略离子的尺寸, 把离子视为点电荷只能说明极稀电解质溶液的实验结果。1924 年, Stern 吸取了 Helmholtz 模型和 Gouy-Chapman 模型的合理因素, 提出整个双电层是由紧密层和分散层两部分组成的, 从而使理论更加切合实际。Stern 还指出离子特性吸附的可能性, 可是没有考虑它对双电层结构的影响。直至四十年代末, Grahame 才首次明确指出: 当发生特性吸附时, 紧密层具有更为精细的结构。Grahame 把金属/电解质溶液界面区分为分散层(diffuse layer)和内层(或紧密层, inner or compact layer)两部分, 二者的边界是 OHP(outer Helmholtz plane), 即最接近金属表面的溶剂化离子的中心所在的平面。当存在特性吸附离子时, 它们更加贴近电极表

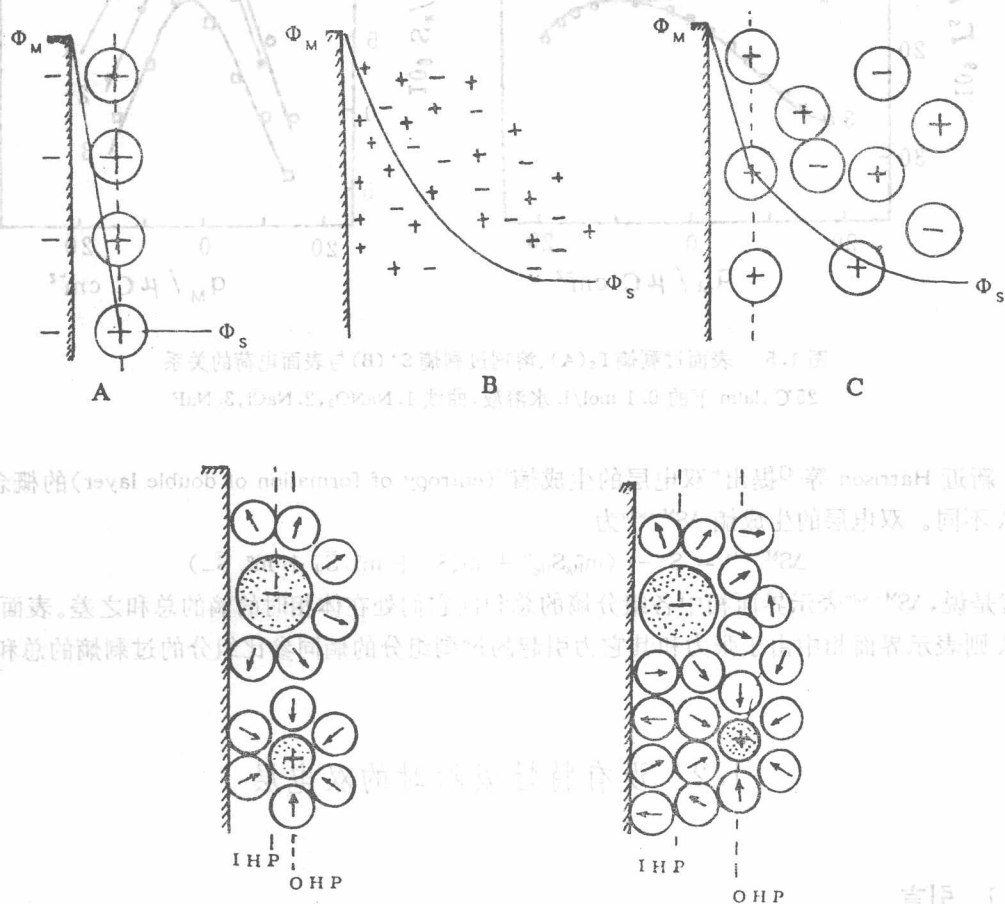


图 1.6 双电层模型

干滴 (A. Helmholtz, B. Gouy-Chapman, C. Stern, D. Grahame, E. BDM (Bockris-Devanathan-Müller))