



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13·5” GUIHUA JIAOCAI

# 电化学基础理论与 测试方法

李栋 主编



冶金工业出版社  
[www.cnmip.com.cn](http://www.cnmip.com.cn)



普通高等教育“十三五”规划教材

# 电化学基础理论与测试方法

主 编 李 栋

副主编 钟盛文 陈 军 马全新

北 京

冶金工业出版社

2019

## 内 容 提 要

本书以电化学基本知识为基础,分别详细介绍了电化学测量实验、电化学测试方法以及电化学实验常用仪器。其中,电化学测量部分主要介绍了电极电位的测量及辅助电极、参比电极、研究电极、盐桥和电解池的设计;电化学测量方法部分详述了控制电势阶跃技术、控制电流技术、脉冲技术、线性电势扫描技术和交流阻抗技术;电化学实验常用仪器分别介绍了运算放大器、电导率仪、酸度计、电位差计等。

本书可作为高等院校应用化学、电化学、材料及相关专业的教学用书,也可供相关领域的科研人员和生产人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

电化学基础理论与测试方法/李栋主编. —北京:  
冶金工业出版社, 2019. 12  
普通高等教育“十三五”规划教材  
ISBN 978-7-5024-8374-6

I. ①电… II. ①李… III. ①电化学—高等学校—教材 IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 291370 号

出 版 人 陈玉千

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 [www.cnmp.com.cn](http://www.cnmp.com.cn) 电子信箱 [yjcb@cnmp.com.cn](mailto:yjcb@cnmp.com.cn)

责任编辑 王梦梦 美术编辑 吕欣童 版式设计 禹蕊

责任校对 郑娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-8374-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2019 年 12 月第 1 版, 2019 年 12 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 9.25 印张; 218 千字; 137 页

36.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 [tougao@cnmp.com.cn](mailto:tougao@cnmp.com.cn)

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 [yjgycbs.tmall.com](http://yjgycbs.tmall.com)

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

# 前 言

随着电化学在化学电源（如锂离子电池、全固态电池、锂空气电池、燃料电池等）、电催化制氢、电化学合成、电镀、腐蚀与防护以及电化学分析等领域的广泛应用，电化学得到了快速发展，因而系统掌握电化学基础理论、常用测试方法以及测试结果分析十分紧迫和必要。

本书共4章：第1章为电化学基本知识，介绍了电化学反应的反应场所、电极的种类与结构、双电层结构、原电池热力学和动力学的基础知识；第2章为电化学测量实验基础，讲述了电极电位的测量方法、三电极体系中电极的结构与性能要求以及常用电解池的设计规则；第3章介绍了电化学动力学研究中的常用测量方法的原理、测试技术和数据解析方法；第4章介绍了电化学测量仪器的基本原理以及电导率仪、酸度计、电位差计、恒电位仪、恒电流仪、电化学工作站等常用电化学实验仪器。

本书可作为高等院校应用化学、电化学、材料等相关专业的教材，也可供相关领域的科研和生产技术人员参考。

本书在编写过程中参考了有关院校的电化学、电化学实验教材和国内外相关文献，在此向文献作者表示感谢。同时，特别感谢江西理工大学对本教材出版的大力支持。

由于编者学识水平有限，书中不足之处，诚恳同行专家和读者批评指正。

编 者

2019年10月

# 目 录

1 电化学基本知识 .....	1
1.1 电化学研究对象与反应场所 .....	1
1.1.1 电解池 .....	1
1.1.2 原电池 .....	2
1.2 电极种类 .....	4
1.2.1 第一类电极 .....	4
1.2.2 第二类电极 .....	6
1.2.3 第三类电极 .....	7
1.3 电极溶液界面的双电层结构 .....	7
1.3.1 电极/溶液界面的基本结构 .....	8
1.3.2 斯特恩 (Stern) 模型 .....	10
1.3.3 紧密层的结构 .....	16
1.4 原电池热力学 .....	19
1.4.1 可逆电动势与电池反应的吉布斯函数变 .....	19
1.4.2 由原电池电动势的温度系数计算电池反应的摩尔熵变 .....	20
1.4.3 由原电池电动势及电动势的温度系统计算电池反应的摩尔焓变 .....	20
1.4.4 计算原电池可逆放电时的反应热 .....	20
1.5 原电极的基本方程——能斯特方程 .....	21
1.6 极化与电子转移步骤基本动力学 .....	22
1.6.1 电极的极化 .....	22
1.6.2 测定极化曲线方法 .....	22
1.6.3 电解池与原电池极化的差别 .....	23
1.6.4 电极电位对电子转移步骤反应速度的影响 .....	24
1.6.5 电子转移步骤的基本动力学参数 .....	27
2 电化学测量实验基础 .....	33
2.1 电极电位的测量 .....	33
2.1.1 电极电位 .....	33
2.1.2 电极电位的测量原理 .....	34
2.2 通电时电极电位的测量 .....	35
2.2.1 三电极体系 .....	35
2.2.2 极化时电极电位测量和主要误差来源 .....	36

2.3	辅助电极 .....	37
2.4	参比电极 .....	38
2.4.1	参比电极的主要性能 .....	38
2.4.2	常用水溶液中的参比电极 .....	38
2.5	研究电极 .....	41
2.5.1	固体电极 .....	41
2.5.2	滴汞电极 .....	43
2.6	盐桥 .....	44
2.7	电解池设计 .....	45
3	电化学测试方法 .....	48
3.1	控制电势阶跃技术 .....	48
3.1.1	常用的阶跃电势波形 .....	48
3.1.2	控制电势阶跃的电流-电势特征 .....	49
3.1.3	扩散控制下的电势阶跃 .....	49
3.1.4	计时电流法与计时库仑法 .....	51
3.1.5	双电势阶跃 .....	52
3.1.6	恒电势法应用 .....	53
3.2	控制电流技术 .....	57
3.2.1	控制电流阶跃过程的特点 .....	57
3.2.2	常见的阶跃电流波形 .....	58
3.2.3	控制电流阶跃的一般理论 .....	59
3.2.4	控制电流阶跃的电势-时间曲线特征 .....	61
3.2.5	控制电流技术的应用 .....	62
3.3	脉冲技术 .....	67
3.3.1	原理 .....	68
3.3.2	常见的脉冲波形 .....	68
3.3.3	库仑脉冲法 .....	69
3.3.4	脉冲伏安法 .....	69
3.3.5	脉冲伏安法的应用 .....	73
3.4	线性电势扫描技术 .....	73
3.4.1	线性电势扫描过程中响应电流的特点 .....	73
3.4.2	线性电势扫描伏安法 .....	75
3.4.3	循环伏安法 .....	81
3.4.4	线性电势扫描技术的应用 .....	84
3.5	交流阻抗技术 .....	87
3.5.1	交流电路的基本性质 .....	87
3.5.2	法拉第阻抗 .....	92
3.5.3	由法拉第阻抗求动力学参数 .....	94

3.5.4 交流电化学阻抗谱 .....	95
3.5.5 交流伏安法 .....	98
<b>4 电化学实验常用仪器 .....</b>	<b>102</b>
4.1 运算放大器 .....	102
4.2 由运算放大器构成的典型电路 .....	103
4.2.1 电流跟随器 .....	104
4.2.2 反比例放大器 .....	104
4.2.3 反相加法器 .....	105
4.2.4 电流积分器 .....	105
4.2.5 电压跟随器 .....	106
4.3 电导率仪 .....	107
4.3.1 工作原理 .....	107
4.3.2 仪器的主要技术指标 .....	108
4.3.3 使用方法 .....	108
4.3.4 电极常数的测定法 .....	109
4.4 酸度计 .....	109
4.4.1 复合 pH 电极的结构和测量原理 .....	110
4.4.2 酸度计 .....	111
4.5 电位差计 .....	112
4.5.1 直流电位差计 .....	112
4.5.2 数字式电子电位差计 .....	116
4.6 恒电位仪 .....	117
4.6.1 工作原理 .....	117
4.6.2 仪器的使用 .....	119
4.7 恒电流仪 .....	122
4.8 CHI 系列电化学工作站 .....	122
4.8.1 工作原理 .....	122
4.8.2 实验测试方法 .....	125
<b>参考文献 .....</b>	<b>128</b>
<b>附录 .....</b>	<b>129</b>

## 1.1 电化学研究对象与反应场所

电化学反应具有化学反应的共性，即反应过程中伴随着旧物质的消失和新物质的生成，同时伴随着电子的得失转移，宏观上属于氧化还原反应；但与一般氧化还原过程不同，主要表现为以下两点：(1) 电极的氧化还原反应在不同的电极上反应，但一般的氧化还原反应在同一反应区域；(2) 电子与离子两种载流子通过不同的媒介传输，并形成电流。传输媒介根据传输载流子的不同，分为电子导体和离子导体。

凡是依靠物体内部自由电子的定向运动导电的物体，即载流子为自由电子（或空穴）的导体，叫作电子导体，也称为第一类导体，如金属、石墨及某些固态金属化合物。如图 1-1 所示， $E$  是电源， $R$  是负载（如灯泡）。在外线路中，自由电子从电源的负极流向正极。外线路由第一类导体（导线、灯丝）串联组成，构成了电子导电回路。依靠物体内的离子运动导电的导体叫作离子导体，也称为第二类导体，例如，电解质溶液、熔融态电解质和固体电解质。电化学反应的过程涉及的器件分为两种，即原电池和电解池。

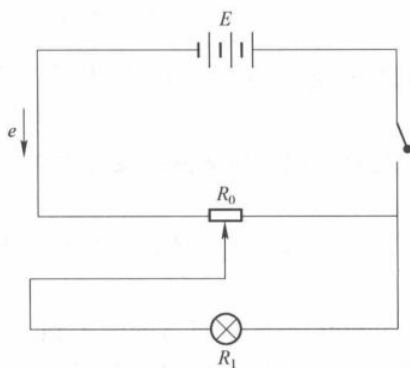


图 1-1 电子导电电路示意图

### 1.1.1 电解池

在图 1-2 中  $E$  为电源，负载为电解电解质溶液。在外线路中，电流从电源  $E$  的正极经电解池流向电源  $E$  的负极。在金属导线内，载流子是自由电子，而在电解质溶液中，是依靠正、负离子的定向运动传递电荷的，载流子是正、负离子。

由此可见，图 1-2 中的外线路是由第一类导体和第二类导体串联组成的。电镀，如镀锌过程：

- (1) 在阳极（锌版）上发生氧化反应：

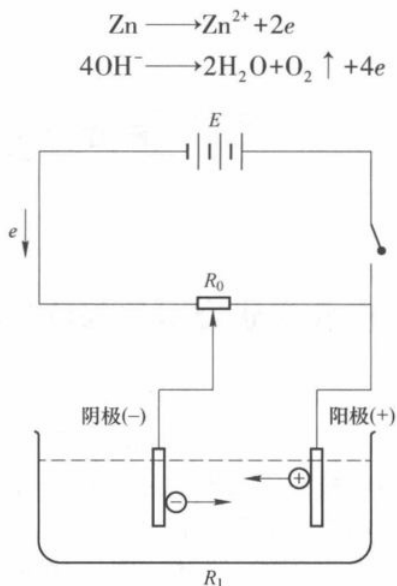
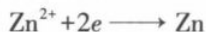


图 1-2 电解池示意图

负离子  $\text{OH}^-$  所带的负电荷通过氧化反应，以电子的形式传递给锌板，成为金属中的自由电子。

(2) 在负极（镀件）上发生还原反应：



正离子  $\text{H}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  所带的正电荷通过还原反应，以电子的形式将电能转化成化学能储存在金属锌和氢气中给负极。

在该过程中，外电路提供电能，电解质溶液中发生化学反应，这种将电能转化成化学能的装置称之为电解池。

在图 1-2 中，存在着两类有不同载流子导体，那么不同载流子之间又是怎样传递电荷的呢？

通过上述镀锌过程发现，从外电源负极流出的电子到了电解池的负极，通过还原反应，将负电荷传递给溶液。在溶液中依靠阳离子向阴极移动、阴离子向阳极移动，将负电荷传递到了阳极，经过氧化反应将负电荷以电子形式传递给电极，极板上积累的自由电子经过导线流回电源的正极，由此可知，两类导体导电方式的转化是通过电极上的氧化还原反应实现的。

在电化学中，通常把发生氧化反应（失电子反应）的电极叫作阳极；把发生还原反应（得电子反应）的电极叫作阴极，因此电解池中与外电源正极相连的电极通常叫作阳极，与外电源负极相连的电极称为阴极。

### 1.1.2 原电池

在图 1-3 中  $R_1$  为负载， $E$  为电源，称作原电池。图 1-3 原电池和电解池的示意图类

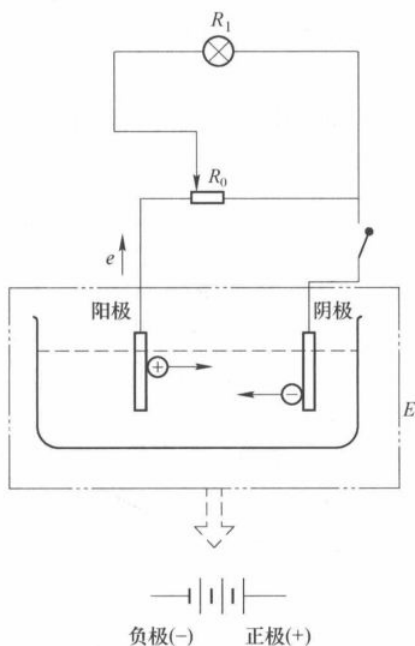


图 1-3 原电池示意图

似，也是由两个极板和电解质溶液组成的，在原电池内部是离子导电，同时在阳极上发生氧化反应，在阴极上发生还原反应。不同的是，电解池中的氧化还原反应是由外电路的电源供给电能引发的；而原电池中的氧化还原反应是自发产生的化学反应提供的化学能通过外电路转变成电能。供负载使用。原电池的阳极上，因氧化反应而有了电子的积累，故电位较低，称为负极；阴极上因还原反应而消耗了部分电子，故电位较正，称为正极。在外线路中，电子由阳极流向阴极，即电流从阴极流出，经外线路流入阳极，整个原电池回路是由第一类导体和第二类导体串联组成的。

通过对上述分析，可以得知：在电解池和原电池回路中，有两类不同导体串联，第一类导体的载流子是自由电子，第二类导体的载流子是离子，导电时电荷的连续流动是靠在这两类导体界面上，两种不同载流子之间的电荷转移来实现的，而这个电荷转移过程，就是在界面上发生的得失电子的氧化还原反应，称之为电化学反应。两类导体界面上发生的氧化反应或还原反应称为电极反应。

所以，可以将电化学科学定义为研究电子导电相（金属、半导体）和离子导电相（溶液、熔盐、固体电解质）之间的界面上所发生的各种界面效应，并伴有电现象发生的化学反应的科学。这些界面效应所具有的内在特殊矛盾性就是化学现象和电现象的对立统一。具体地讲，电化学的研究对象包括 3 部分：第一类导体，第二类导体，两类导体的界面及其效应。第一类导体已属于物理学研究范畴；电解质溶液理论则是第二类导体研究中最重要的重要组成部分，也是经典电化学的重要领域；至于两类导体的界面性质及其效应，则是现代电化学的主要内容。

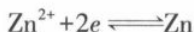
## 1.2 电极种类

电极上进行的反应从本质上说都是电子得失的氧化还原反应，通常根据材料与它相接触的溶液将电极分为3类。

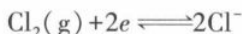
### 1.2.1 第一类电极

这类电极的特点是电极直接与它的离子溶液相接触，参加反应的物质存在于两个相中，电极有一个相界面。第一类电极又分为金属电极和非金属电极：金属电极是由0价金属和它的离子溶液组成的电极；非金属电极则除了0价非金属及其离子溶液外，还需借助惰性金属电极（如铂电极、钨电极等）来共同组成电极，惰性电极不参与电极反应，只起电子传输作用。常见的非金属电极有氢电极、氧电极和卤素电极。

(1) 金属电极和卤素电极。金属电极和卤素电极的电极反应均较简单，例如锌电极，电极表示为  $Zn^{2+} | Zn$ ，电极反应为：



又如氯电池，电极表示为  $Cl^- | Cl(g) | Pt$ ，电极反应为：



(2) 氢电极。标准氢电极是最重要的参比电池，它是定义标准电极电势的基础。氢电极为典型的非金属气体电极，其结构如图1-4所示。将镀有铂黑的铂片浸入到含有  $H^+$  的溶液中，并不断通入氢气，使溶液被氢气饱和，即构成了气体氢电极。该电极的电极反应为：

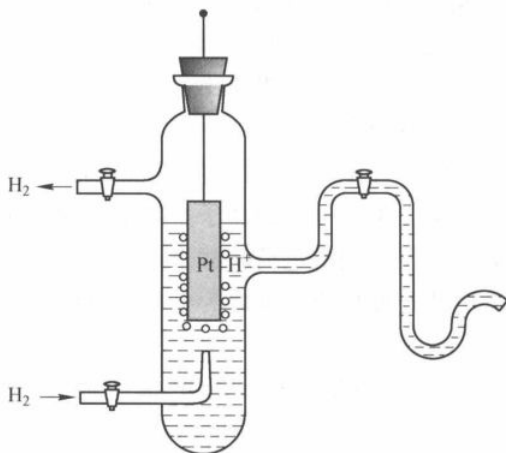


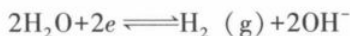
图 1-4 氢电极结构

标准电极电势为：



氢电极的最大优点是其电极电势随温度改变很小。但它的使用条件比较苛刻，既不能用在含有氧化剂的溶液中，也不能用在含有汞或砷的溶液中。

通常所说的作为参比电极的氢电极是由铂电极和含有  $H^+$  的酸性溶液组成的, 氢电极也可将铂片浸入碱性溶液构成, 其电极表示为  $H_2O, OH^- | H_2(g) | Pt$ , 电极反应为:



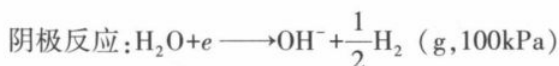
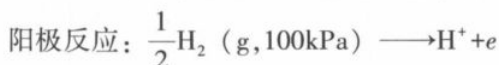
25°C 下碱性氢电极的标准电极电动势  $E^\ominus | H_2O, OH^- | H_2(g) | = -0.828V$ , 其值可借助水的离子积计算得出, 见下例 1-1。

**例 1-1** 将碱性氢电极和酸性氢电极组成如下电池:



写出电极、电极反应和电极电动势的能斯特方程, 并计算  $E^\ominus | H_2O, OH^- | H_2(g) |$ 。

**解:** 该电池由酸性氢电极作为阳极, 碱性氢电极作阴极, 其电极反应为:



由能斯特方程有:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(H^+)a(OH^-)}{a(H_2O)} \quad (1-2)$$

其中,  $E^\ominus = E^\ominus | H_2O, OH^- | H_2(g) | - E^\ominus | H^+ | H_2(g) |$ 。

电池反应达到平衡时,  $E=0$ , 则

$$E^\ominus = \frac{RT}{F} \ln K_w \quad (1-3)$$

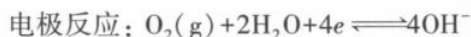
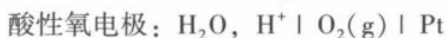
即

$$E^\ominus | H_2O, OH^- | H_2(g) | = E^\ominus | H^+ | H_2(g) | + \frac{RT}{F} \ln K_w \quad (1-4)$$

因  $E^\ominus | H^+ | H_2(g) | = 0$  且 25°C 时水的离子积  $K_w = 1.008 \times 10^{-14}$ , 代入式 (1-4) 得

$$\begin{aligned} E^\ominus | H_2O, OH^- | H_2(g) | &= \frac{RT}{F} \ln K_w \\ &= 0.05916V \times \ln(1.008 \times 10^{-14}) = -0.828V \end{aligned} \quad (1-5)$$

(3) 氧电极。氧电极在结构上与氢电极类似, 也是将镀有铂黑的铂片浸入酸性或碱性(常见)溶液中构成, 只是通入的气体为  $O_2(g)$ 。



碱性氧电极与酸性氧电极的标准电极电势之间的关系与氢电极的类似:

$$E^\ominus | H_2O, OH^- | O_2(g) | = E^\ominus | H_2O, H^+ | O_2(g) | + \frac{RT}{F} \ln K_w \quad (1-6)$$

同样可用例 1-1 中的方法推导, 另外也可通过反应  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $E^\ominus$  和  $K^\ominus$  的关系推导。

### 1.2.2 第二类电极

第二类电极包括金属-难溶盐和金属-难溶氧化物电极, 这类电极的特点是参与反应的物质存在于 3 个相中, 电极有 2 个相界面。

(1) 金属-难溶盐电极。这类电极是由金属和它的难溶盐以及具有与难溶盐相同阴离子的易溶盐溶液组成。最常用的有银-氯化银电极和甘汞电极。

银-氯化银电极是在金属银上覆盖一层氯化银, 然后将它浸入含有  $\text{Cl}^-$  的溶液中制成的, 如图 1-5 所示。

甘汞电极的示意图如图 1-6 所示, 底部为金属 Hg, 上面是由  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  制成的糊状物, 再上面为 KCl 溶液。导线为铂线, 装入玻璃管内, 插到仪器底部。甘汞电极可表示为  $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg}$ , 电极反应为:

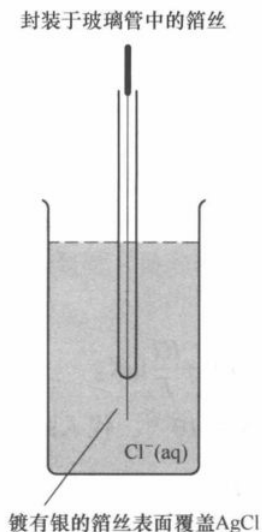
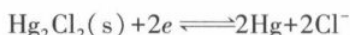


图 1-5 Ag-AgCl 电极

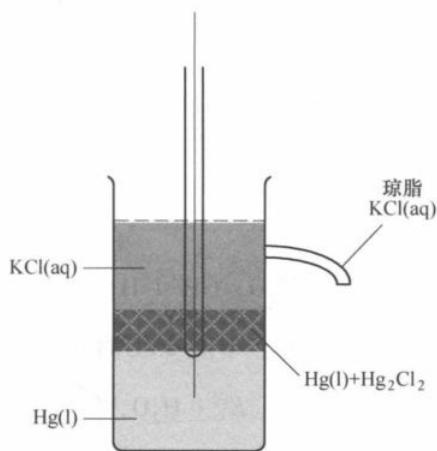


图 1-6 甘汞电极

甘汞电极的电极电势在温度恒定时只与  $\text{Cl}^-$  的活度有关, 按 KCl 溶液浓度的不同, 常见的甘汞电极有 3 种, 见表 1-1。

表 1-1 不同浓度甘汞电极的电极电势

KCl 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$E_T/V$	$E(25^\circ\text{C})/V$
0.1	$0.3335 - 7 \times 10^{-3} (T/^\circ\text{C} - 25)$	0.3335
1	$0.2799 - 2.4 \times 10^{-4} (T/^\circ\text{C} - 25)$	0.2799
饱和	$0.2410 - 7.6 \times 10^{-4} (T/^\circ\text{C} - 25)$	0.2410

甘汞电极的优点是容易制备。电极电势稳定。在测量电池电动势时, 常用甘汞电极作为参比电极。

**例 1-2** 已知 25℃ 时, 下列电池的电动势  $E=0.6095\text{V}$ , 试计算待测溶液的  $\text{pHPt} \mid \text{H}_2(\text{g}, 100\text{kPa}) \mid$  待测溶液  $\parallel 0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{KCl} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}$ 。

解: 查表 1-1 知

$$E_{\text{右}} = E \mid \text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg} \mid = 0.3335\text{V}$$

$$E_{\text{左}} = E \mid \text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid = E^\ominus \mid \text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\rho(\text{H}_2)/\rho^\ominus}{\alpha(\text{H}^+)^2}$$

因  $E^\ominus \mid \text{H}^+ \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid = 0$ ,  $\rho(\text{H}_2)/\rho^\ominus = 1$ ,  $-\lg\alpha(\text{H}^+) = \text{pH}$ , 故

$$E_{\text{左}} = -0.05916\text{V} \cdot \text{pH}$$

由式  $E = E_{\text{右}} - E_{\text{左}}$ , 已知  $E = 0.6095\text{V}$ , 故

$$0.6095 = 0.3335 - (-0.05916 \cdot \text{pH})$$

解得

$$\text{pH} = 4.67$$

(2) 金属-难溶氧化物电极。以铈-氧化铈为例。在铈棒上覆盖一层三氧化二铈, 将其浸入含有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的溶液中就构成了铈-氧化铈电极。

酸性溶液中:  $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \mid \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{Sb}$



碱性溶液中:  $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- \mid \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}) \mid \text{Sb}$



酸性电极为对  $\text{H}^+$  的可逆电极, 电极电势取决于  $\text{H}^+$  的活度; 碱性电极为对  $\text{OH}^-$  的可逆电极, 电极电势取决于  $\text{OH}^-$  的活度。

铈-氧化铈电极为固体电极, 应用起来很方便, 可用于测定溶液的  $\text{pH}$ 。但注意不能将其应用于酸性溶液中。

### 1.2.3 第三类电极

第三类电极又称为氧化还原电极。当然任何电极上发生的反应均为氧化还原反应, 但这里的氧化还原电极特指参加氧化还原反应的物质都在溶液一个相中, 电极极板 (通常用  $\text{Pt}$ ) 只起输送电子的作用, 不参加电极反应, 电极只有一个相界面。例如电极  $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ ; 电极  $\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O} \mid \text{Pt}$ 。

两电极的电极反应分别为:



氧化还原电极以前一般多以贵金属为电极材料, 如铂和金等, 但现在有很多材料可用作惰性电极, 如玻璃碳、碳纤维、石墨、炭黑以及半导体氧化物等, 只要电极材料既可传输电子, 又在应用的电势范围内不发生反应就可以。

## 1.3 电极溶液界面的双电层结构

为了解释电化学过程中的一些实验现象, 需要了解电极/溶液界面具有什么样的结构,

即界面剩余电荷是如何分布的。为此，人们曾提出过各种界面结构模型。反过来，这些实验事实又可被用来检验人们所提出的结构模型是否正确。

随着电化学理论和实验技术的发展，界面结构模型也不断发展。本小节中，主要介绍为人们普遍接受的基本观点和有代表性的界面结构模型。

### 1.3.1 电极/溶液界面的基本结构

在电极/溶液界面存在着两种相间相互作用：一种是电极与溶液两相中的剩余电荷引起的静电作用；另一种是电极和溶液中各种粒子（离子、溶质分子、溶剂分子等）之间的短程作用，如特性吸附、偶极子定向排列等，它只在零点几个纳米的距离内发生。这些相互作用决定着界面的结构和性质。

静电作用是一种长程性质的相互作用，它使符号相反的剩余电荷试图相互靠近，趋向于紧贴着电极表面排列，形成图 1-7 所示的紧密双电层结构，简称紧密层。可是，电极和溶液两相中的荷电粒子都不是静止不动的，而是处于不停的热运动之中，热运动促使荷电粒子倾向于均匀分布，从而使剩余电荷能够紧贴着电极表面分布，而具有一定的分散性，形成分散层。这样，在静电作用和粒子热运动的矛盾作用下，电极/溶液界面的双电层将由紧密层和分散层两部分组成，如图 1-8 所示。

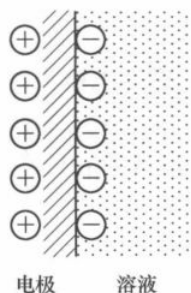


图 1-7 电极/溶液界面的紧密双电层结构

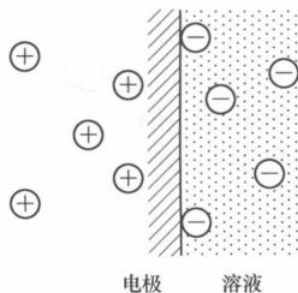


图 1-8 热运动干扰时的电极/溶液界面双电层结构

由于双电层结构的分散性，也就是剩余电荷分布的分散性取决于静电作用和热运动的对立统一结果，因而在不同条件的电极体系中，双电层的分散性不同。当金属与电解质溶液组成电极体系时，在金属相体系中，双电层的分散性不同。当金属与电解质溶液组成电极体系时，在金属相中，由于电子的浓度很大（可达  $10^{25} \text{ mol/dm}^3$ ），少量剩余电荷（自由电子）在界面的集中并不会明显破坏自由电子的均匀分布。因此，可以认为金属中全部剩余电荷都是紧密分布的，金属内部各点的电位均相等。在溶液相中，当溶液总浓度较高、电极表面电荷密度较大时，由于离子热运动比较困难，对剩余电荷分布的影响较小，而电极与溶液相间的静电作用较强，对剩余电荷的分布起主导作用，因此，溶液中的剩余电荷（水化离子）也倾向于紧密分布，从而形成图 1-7 所示的紧密双电层。如果溶液总浓度较低，或电极表面电荷密度较小，那么，离子热运动的作用增强，而静电作用减弱，将形成如图 1-9 所示的紧密层与分散层共存的结构。

如果由半导体材料和电解质溶液组成电极体系，那么，在固相（半导体相）中，由于载流子浓度较小（约  $10^{17} \text{ mol/dm}^3$ ），则剩余电荷的分布也将具有一定的分散性，可形成图

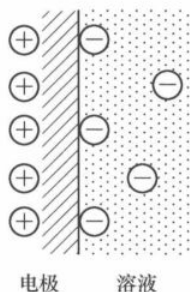


图 1-9 金属/溶液界面的双电层结构

1-8 所示的双电层结构。

在紧密层中，还应该考虑到电极与溶液两相间短程相互作用对剩余电荷分布的影响。如果只考虑静电作用，那么一般情况下可以得出如图 1-10 所示的电极/溶液界面剩余电荷分布和电位分布。由图 1-10 可知，在双电层的金属一侧剩余电荷集中在电极表面；在双电层的溶液一侧，剩余电荷的分布有一定的分散性。因此双电层是由紧密层和分散层两部分组成的。图中  $d$  为紧贴电极表面排列的水化离子的电荷中心与电极表面的距离，也就是离子电荷能接近电极表面的最小距离。所以，从  $x=0$  到  $x=d$  的范围内不存在剩余电荷，这一范围即为紧密层。显然，紧密层的厚度为  $d$ 。若假定紧密层内的介电常数为恒定值，则该层内的电位分布是线性变化的（见图 1-10 (b)）。从  $x=d$  到剩余电荷为零（溶液中）的双电层部分即为分散层。其电位分布是非线性变化的。图 1-10 (b) 所示为最简单的情况。

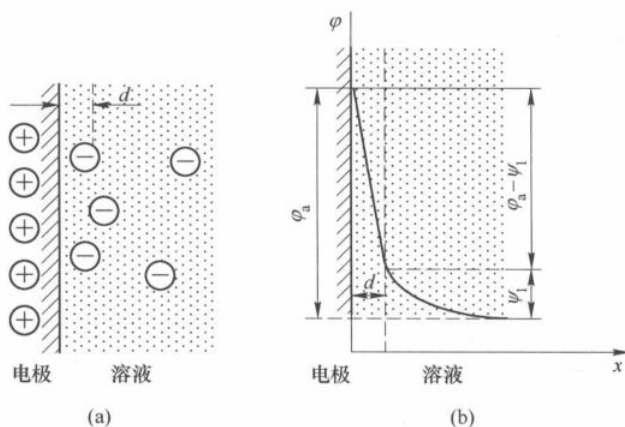


图 1-10 金属/溶液界面剩余电荷与电位的分布

(a) 剩余电荷分布；(b) 电位分布

距离电极表面  $d$  处的平均电位称为  $\psi_1$  电位。在没有考虑紧密层内具体结构的情况下，常习惯地把  $\psi_1$  电位定义为距离电极表面一个水化离子半径处的平均电位。实际上，从后面的讨论中将看到在不同结构的紧密层中， $d$  的大小是不同的。所以把  $\psi_1$  电位看作是距离电极表面  $d$  处，即离子电荷与电位的分布能接近电极表面的最小距离处的平均电位更合适些。也可以把  $\psi_1$  电位看作紧密层与分散层交界面的平均电位。

若以  $\varphi_a$  表示整个双电层的电位差，则由图 1-10 可知，紧密层电位差的数值为  $(\varphi_a - \psi_1)$ ；

分散层电位差的数值为  $\psi_1$ 。须指出  $\varphi_a$  与  $\psi_1$  均是相对于溶液深处的电位（规定为零）而言的。由于双电层电位差由紧密层电位差与分散层电位差两部分组成，即  $\varphi_a = (\varphi_a - \psi_1) + \psi_1$ ，所以，可以利用式（1-7）计算双电层电容：

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_d} &= \frac{d\varphi_a}{dq} \\ &= \frac{d(\varphi_a - \psi_1)}{dq} + \frac{d\psi_1}{dq} \\ &= \frac{1}{C_{\text{紧}}} + \frac{1}{C_{\text{分}}} \end{aligned} \quad (1-7)$$

即把双电层的微分电容看成是由紧密层电容  $C_{\text{紧}}$  和分散层电容  $C_{\text{分}}$  串联组成的，如图 1-11 所示。



图 1-11 双电层微分电容的组成

### 1.3.2 斯特恩 (Stern) 模型

亥姆荷茨在 19 世纪末曾根据电极与溶液间的静电作用，提出紧密双电层模型，即把双电层比拟为平行板电容器，描述为图 1-7 所示的结构。该模型基本上可以解释界面张力随电极电位变化的规律和微分电容曲线上所出现的平台区。但是，它解释不了界面电容随电极电位和溶液总浓度变化而变化，以及在稀溶液中零电荷电位下微分电容最小等基本实验事实。因而亥姆荷茨的模型还很不完善。

20 世纪初，古依 (Gouy) 和恰帕曼 (Chapman) 根据粒子热运动的影响，提出了分散层模型。该模型认为，溶液中的离子在静电作用和热运动作用下按位能场中粒子的波尔兹曼分配律分布，完全忽略了紧密层的存在。因而尽管它能较好地解释微分电容最小值的出现和电容随电极电位的变化，但理论计算的微分电容值却比实验测定值大得多，而且解释不了微分电容曲线上“平台区”的出现。

1924 年斯特恩在汲取前两种理论模型中合理部分的基础上，提出了双电层静电模型。该模型认为双电层是由紧密层和分散层两部分组成的，具有图 1-10 所示的物理图像，被后人称为斯特恩模型。由于这一模型对分散层的讨论比较深入细致，对紧密层的描述很简单，并且采用了与古依恰帕曼相同的数学方法处理分散层中剩余电荷和电位的分布及推导出相应的数学表达式（双电层方程式），所以，现代电化学中又常将斯特恩模型称为古依恰帕曼-斯特恩模型或 GCS 分散层模型。

#### 1.3.2.1 双电层方程式的推导思路

下面以 1-1 价型电解质溶液为例，阐明推导双电层方程式的基本思路。

(1) 从粒子在界面电场中服从波尔兹曼分布出发，假设离子与电极之间除了静电作用外没有其他相互作用；双电层的厚度比电极曲率半径小得多，因而可将电极视为平面电极处理，即认为双电层中电位只是方向的一维函数。这样，按照波尔兹曼分布律，在距电极表面  $x$  处的液层中，离子的浓度分布为：