

21 世纪化学丛书

电 化 学

吴辉煌 主编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学/吴辉煌主编. —北京: 化学工业出版社,

2004. 4

(21 世纪化学丛书)

ISBN 7-5025-5244-8

I. 电… II. 吴… III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 016814 号

21 世纪化学丛书

电 化 学

吴辉煌 主编

责任编辑: 陈 丽 刘俊之

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

http: // www. cip. com. cn

*

新华书店北京发行所经销

聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 720 毫米×1000 毫米 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 字数 418 千字

2004 年 4 月第 1 版 2004 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5244-8/O · 42

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

现代电化学是内容非常广泛的学科领域，为了便于组织学术交流，目前国际电化学学会（international society of electrochemistry，缩写 ISE）将其会员的活动分为 8 个大组进行，各自涵盖的学术领域如下。

(1) 界面电化学。固/液导电表面和界面的结构状况，双电层结构，电子和离子转移过程的理论，电催化理论，光电化学，电化学体系的统计力学和量子力学方法。

(2) 电子导电相和离子导电相。金属、半导体、固态离子导体、熔盐、电解质溶液、离子/电子导电聚合物，以及嵌入化合物等的热力学和传输性质。

(3) 分析电化学。用于化学分析、监测和过程控制的电化学方法与装置（如直流电法、交流电法和电位法等技术），电化学传感器（包括离子选择性电极和固态器件）。

(4) 分子电化学。无机物、有机物和金属有机化合物电极过程的机理和结构状况，在合成中的应用。

(5) 电化学能量转换。能量的电化学产生、传输和储存，蓄电池，燃料电池，光电化学过程与装置。

(6) 腐蚀、电沉积和表面处理。腐蚀与保护的电化学状况，钝化，电化学固相沉积与溶解过程的理论及应用（包括电镀、电抛光、微建造和电化学成型）。

(7) 工业电化学和电化学工程。工业电化学过程的基本概念及工艺学，环境及能量状况，电解槽设计、放大与优化，电化学反应器理论，质量、动量和电量传递的基本问题，工程应用的电化学装置。

(8) 生物电化学。生物体系组分的氧化还原过程，生物膜及其模型物的电化学，电化学生物传感器和电化学技术在生物医学中的应用。

由此可见，现代电化学是一门交叉学科，也是应用前景非常明显的学科。在过去的半个世纪中，电化学已为解决能源、材料、环境等的相关问题发挥了不可低估的作用，毫无疑问，在 21 世纪中该学科必将继续为解决人类面临的这些重大问题发挥更加显著的作用。

鉴于电化学的领域如此宽广，要在有限篇幅的书中反映出它的方方面面显然是不可能的。值得庆幸的是，近些年来国内各种电化学教科书以及各相关领域的专著相继问世，这不仅为广大读者提供了全面了解该学科的机会，同

时推动了我国电化学学科的发展。本书旨在根据《21世纪化学丛书》的编写指导思想和基本要求,选择当前普遍关注的若干专题,对电化学中的一些新概念、新原理、新方法和新应用进行介绍,同时希望借此推动化学中各分支学科间或者与其他学科之间的交流与合作。

本书是在固体表面物理化学国家重点实验室和厦门大学化学化工学院电化学教研室的大力支持下完成的。国家重点实验室和电化学教研室曾多次举行会议具体讨论编写工作的有关事宜。尤其是国家重点实验室的许多固定研究人员在百忙之中承担了本书的撰写任务,他们将某一领域的国际发展动向和自身的工作体会结合起来,从而形成了本书中的一个个亮点。

参加本书编写工作的有(以姓氏笔画为序,姓名之后括号中表示所撰写的章节):王世忠(7.4)、毛秉伟(8.5)、田中群(6.5, 8.1)、任斌(8.1)、刘国坤(8.1)、孙世刚(1.2, 3.3, 4.1, 8.2)、孙建军(6.5)、杨勇(7.1~7.3)、吴玲玲(4.3, 8.3)、陈声培(4.1)、林仲华(4.3, 8.3)、周剑章(4.3, 8.3)、姜艳霞(8.2)和谢兆雄(8.4)。林仲华教授还对第8章进行审阅,本人则负责其他章节的撰写和全书的整理。在编写过程中得到丛书主编陈洪渊院士的直接指导和化学工业出版社的具体指导和帮助,特此表示衷心感谢。

由于编者的学识有限,主观愿望与客观效果可能存在较大距离。特别是本书的编写时间短促,不妥之处在所难免,承蒙各位同仁多加指正。

吴辉煌

2003年12月于厦门大学

目 录

第 1 章 固体/电解液界面区的结构与性质	1
1.1 没有特性吸附时金属电极的双电层模型	1
1.1.1 分散层理论	2
1.1.2 金属电极上的溶剂层模型	5
1.1.3 金属的作用	9
1.2 单晶金属电极的表面结构及界面性质	11
1.2.1 表面结晶学基础	12
1.2.2 金属单晶面电极的制备和表面处理	16
1.2.3 单晶金属电极的界面性质	16
1.3 半导体/溶液界面区	23
1.3.1 半导体中的电子状态	23
1.3.2 半导体空间电荷层和能带弯曲	26
1.3.3 Helmholtz 层与离子吸附对界面电位分布的影响	29
1.3.4 表面态和 Fermi 能级钉定	31
1.3.5 平带电位和固体表面能带边缘位置的确定	33
参考文献	37
第 2 章 电子传递理论	40
2.1 金属电极上的电子传递	40
2.1.1 若干重要概念	40
2.1.2 热理论	44
2.1.3 Marcus 理论	46
2.1.4 LDK 理论	50
2.2 半导体电极上的电子传递	52
2.2.1 溶液中氧化还原体系的能级	52
2.2.2 电荷传递过程的 Gerischer 理论	55
2.2.3 电荷传递过程的速度决定步骤	59
2.2.4 溶液中传质的影响	61
2.3 氧化膜覆盖的金属电极上的电子传递	63
2.3.1 金属氧化膜的能带结构及其对界面电位分布的影响	63

2.3.2	氧化膜覆盖金属电极上电子传递的理论分析	65
2.3.3	典型实验结果的理论解释	68
	参考文献	71
第3章	电化学催化	74
3.1	电催化反应的动力学和机理	74
3.1.1	引言	74
3.1.2	Faraday 吸附及多态化学吸附的解释	75
3.1.3	包含吸附中间物的电极反应动力学方程	79
3.1.4	动力学参数——反应机理的判据	82
3.1.5	典型电催化反应的机理	86
3.2	电极的催化作用和催化活性的比较	93
3.2.1	电极催化作用的主效应和次效应	93
3.2.2	电催化剂活性的比较与关联	95
3.2.3	电催化剂的颗粒尺寸效应	99
3.2.4	载体的作用	102
3.3	电催化中的表面结构效应	103
3.3.1	模型电催化	103
3.3.2	有机小分子解离吸附反应动力学	106
3.3.3	有机小分子直接氧化反应动力学	110
3.3.4	单晶表面纳米结构的制备及电催化	117
3.4	电极表面的化学修饰和电催化	119
3.4.1	电极表面的化学修饰	119
3.4.2	UPD 层的电催化效应	120
3.4.3	化学修饰电极上的异相氧化还原催化	123
3.4.4	反应选择性修饰电极	126
	参考文献	126
第4章	有机电化学和生物电化学	131
4.1	有机电合成	131
4.1.1	有机电合成概况	131
4.1.2	有机电合成的基本方法	134
4.1.3	电极与隔膜材料	138
4.1.4	有机电合成研究动向	139
4.2	电子导电聚合物的电化学	141
4.2.1	电子导电聚合物基本知识	141

4.2.2	导电聚合物电化学合成的机理和动力学	146
4.2.3	电子导电聚合物的电化学性质	151
4.3	生物大分子的电化学	154
4.3.1	生物电化学的研究对象	154
4.3.2	细胞色素 c 的电子传递机理	156
4.3.3	DNA 的固定化和电化学行为	160
	参考文献	165
第 5 章	光电化学	169
5.1	半导体/溶液界面的光伏效应	169
5.1.1	光伏效应的准热力学概念	169
5.1.2	光电流理论	171
5.1.3	PEC 电池的基本原理	175
5.1.4	半导体分散体系	178
5.2	光电催化	179
5.2.1	光电催化的一般考虑	179
5.2.2	水分解反应的光电催化	181
5.2.3	CO ₂ 还原的光电催化	183
5.2.4	其他光电催化反应体系	185
5.3	光敏化作用	186
5.3.1	基态和激发态有机分子的氧化还原能级	186
5.3.2	光敏化作用机理	188
5.3.3	高量子效率的染料-半导体电极体系	191
	参考文献	193
第 6 章	电化学沉积与微建造技术	195
6.1	金属电结晶	195
6.1.1	电结晶生长的基本过程	195
6.1.2	电化学成核理论	197
6.1.3	单原子台阶的扩展速度和金属吸附原子的表面扩散	199
6.1.4	成核与生长机理的确定	201
6.2	欠电位沉积和电化学原子层外延	204
6.2.1	欠电位沉积的基本原理	204
6.2.2	超薄金属层和异质结构的电沉积	207
6.2.3	化合物半导体电沉积中的纳米标度控制: 电化学原子层外延	210
6.3	阳极氧化膜的形成	213

6.3.1	阳极膜形成的基本过程	213
6.3.2	“阀金属”上氧化膜生长的动力学：高场下离子传输的理论模型	216
6.3.3	铂上氧化膜的生长动力学：正比的对数生长定律	218
6.3.4	氧化膜溶解对膜生长动力学的影响	219
6.3.5	氧化膜的稳定性	220
6.4	半导体器件加工的光电化学方法	221
6.4.1	半导体的光腐蚀	221
6.4.2	光电化学刻蚀	224
6.4.3	光引发的金属化反应	225
6.4.4	电流加倍效应与光化学刻蚀	225
6.5	电化学在微系统制造中的应用	227
6.5.1	前言	227
6.5.2	电化学在微系统制造中的应用	229
6.5.3	微系统在电化学中的应用	235
	参考文献	235
第7章 固态电化学		239
7.1	固体材料的缺陷及其表征	239
7.1.1	固体材料中缺陷的种类及表示方法	239
7.1.2	点缺陷平衡理论	241
7.1.3	缺陷的表征	242
7.1.4	固体中离子/电子的传输特性与研究方法	244
7.2	固体电解质	248
7.2.1	固体离子导体的类型	248
7.2.2	无机固体电解质	249
7.2.3	聚合物电解质	251
7.3	锂离子电池的电极材料及电极过程	253
7.3.1	电化学嵌入-脱出反应与锂离子电池的工作原理	253
7.3.2	锂离子电池的正极材料	254
7.3.3	锂离子电池的负极材料	261
7.4	固体氧化物燃料电池	266
7.4.1	燃料电池的基本原理	266
7.4.2	SOFC用的电解质材料	269
7.4.3	阴极材料及 O ₂ 还原的动力学	272

7.4.4	阳极材料及 H ₂ 氧化的动力学	277
7.4.5	SOFC 电池组	278
	参考文献	280
第 8 章	电化学原位实验技术	285
8.1	电化学拉曼光谱技术	285
8.1.1	表面增强拉曼光谱	285
8.1.2	电化学拉曼光谱的实验装置	288
8.1.3	电化学拉曼光谱检测	292
8.2	红外反射光谱法	299
8.2.1	金属表面的红外反射	299
8.2.2	电化学原位红外反射光谱的实验技术	300
8.2.3	电化学原位红外反射光谱的应用和进展	305
8.3	电化学紫外可见光谱技术	309
8.3.1	差示反射光谱理论	310
8.3.2	实验技术	311
8.3.3	电化学紫外可见光谱的应用	316
8.4	X 射线衍射技术	325
8.4.1	X 射线衍射原理简介	326
8.4.2	原位 X 射线衍射技术的应用	329
8.5	原位扫描探针技术	334
8.5.1	STM 的原理及应用	335
8.5.2	AFM 的原理及应用	346
8.5.3	SECM 的原理及应用	350
	参考文献	354

第 1 章 固体/电解液界面区的结构与性质

1.1 没有特性吸附时金属电极的双电层模型

当金属置于电解液中，便在这两个体相之间形成新的三维区域，即所谓的界面区（interfacial region）。界面区的性质不同于原有两个体相的性质，可视为独立相，因此也称为界面相（interphase）。IUPAC 建议^[1]：术语“界面（interface）”与“界面区”必须分开使用，不应将二者视为同义词。在电化学表面科学中，界面是指标志两相之间边界的理想平面。界面区与体相之间没有明显的边界，界面区厚度的定义取决于描述这个区域所用的理论模型。热力学测定只提供整个界面区的宏观参数，而这些参数需由界面区结构模型加以合理地解释。

金属/溶液界面区的最早模型是 19 世纪末 Helmholtz 提出的平行板电容器模型（也称紧密层模型），他认为金属上的剩余电荷必须被溶液中贴近电极表面的、电荷符号相反的离子层所中和。由符号相反的两个电荷层构成界面区

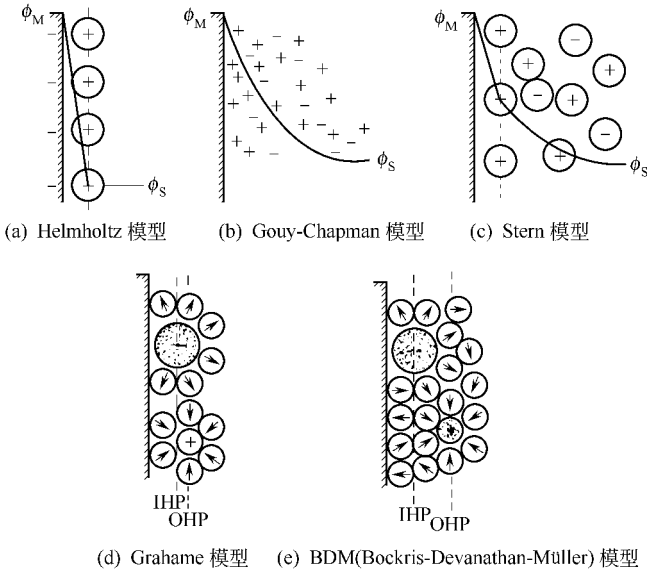


图 1-1 双电层模型

的这种概念，便是“双电层”（electrical double layer）一词的起源。双电层理论的发展首先基于热力学和静电学的理论，Gouy 和 Chapman、Stern 以及 Grahame 等人为金属/电解质界面区模型的发展作出历史阶段性的贡献，Bockris 及其合作者提出的 BDM 模型目前已普遍地被接受（图 1-1）。当前一般认为，金属/电解质界面区由分散层（diffuse layer）和紧密层（或内层，compact 或 inner layer）两部分组成，其边界是最接近金属表面的溶剂化离子的中心所在的平面，即图 1-1（e）中的 OHP（outer Helmholtz plane）。如果溶液中存在特性吸附离子，它们将取代金属表面的溶剂化分子而直接与电极表面接触，其中心所在平面即 IHP（inner Helmholtz plane）。经典的双电层理论建立在热力学和静电学的基础上，金属被视为理想导体。20 世纪 80 年代，双电层理论出现了突破性进展，中心议题是整个界面相的分子模型，理论基于金属“冻胶（jellium）模型”和硬球组装，采用了积分方程等方法进行处理。这些方法为进行广泛的计算机模拟开辟了道路。本节仅介绍不存在特性吸附时金属电极双电层理论的基本情况，更深入的理论阐述可参阅文献 [2] 及其引文。

1.1.1 分散层理论

分散层的定量处理首先由 Gouy 和 Chapman 分别进行，其理论的基本假设^[3,4]是：溶液中的离子是处在各向同性的连续介质中的点电荷，它们与金属上电荷的作用是静电作用。因此，分散层中的电荷分布和电位分布可根据静电学原理导出。对平板电极，电荷分布和电位分布用一维坐标（垂直于电极表面的 x 轴）表示。若溶液中（ $0 < x < \infty$ ）离子的分布遵循 Boltzmann 定律，则

$$\begin{aligned} c_j(x) &= c_j(\infty) \exp\{- (z_j F/RT) [\phi(x) - \phi(\infty)]\} \\ &= c_j(\infty) \exp\{- [z_j F \varphi(x)/RT]\} \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中， $c_j(\infty)$ 为离子 j 的体相浓度； $\varphi(x) \equiv \phi(x) - \phi(\infty)$ 。 x 点附近单元体积内的总电荷密度 $q(x)$ 应是所有离子电荷之和，即

$$q(x) = \sum z_j F c_j(x) \quad (1-2)$$

而电位梯度可由 Poisson 方程导出，

$$d^2 \varphi / dx^2 = -q(x) / \epsilon \quad (1-3)$$

式中， ϵ 为电介质的电容率（即介电常数与真空电容率的乘积）。利用边界条件 $x \rightarrow \infty$ 时， $\varphi(x) = 0$ ，即 $d\varphi/dx = 0$ ，可得分散层中的电场强度为

$$d\varphi/dx = (2RT/\epsilon)^{1/2} \sum c_j(\infty)^{1/2} \{ \exp[-(z_j F \varphi/RT)] - 1 \}^{1/2} \quad (1-4)$$

在 Gouy 和 Chapman 的推导中没有考虑离子的体积，实际上是将 $x = 0$ （即金属电极表面）作为分散层的内边界。Stern 修改了这一假设，提出在 $x = x_2$ 处存在等位面， $x = x_2$ 即后来 Grahame 定义的 OHP。据此，利用 Gauss 定理可求得金属电极表面电荷密度 q_M 为

$$q_M = (2RT\epsilon)^{1/2} \sum c_j(\infty)^{1/2} \{ \exp[-(z_j F \varphi_2 / RT)] - 1 \}^{1/2} \quad (1-5a)$$

式中, $\varphi_2 \equiv \phi(x_2) - \phi(\infty)$, 即 OHP 与溶液体相之间的内电位差。对 $z-z$ 型电解质而言, 式 (1-5a) 可改写为

$$q_M = [8RT\epsilon c_j(\infty)]^{1/2} \sinh(zF\varphi_2/2RT) \equiv A \sinh(zF\varphi_2/2RT) \quad (1-5b)$$

式 (1-5a) 和 (1-5b) 是 GCS 理论的基本关系式, 它表示 q_M 与 φ_2 的关系。根据 GCS 理论可计算分散层的离子分布、电位分布和分散层电容。

如果界面区的离子都是静电吸附的, 由式 (1-1) 可得分散层中离子 j 的剩余量 $\Gamma_{j,G}$ 为

$$\Gamma_{j,G} = c_j(\infty) \int_0^\infty \{ \exp[-(z_j F \varphi(x) / RT)] - 1 \} dx \quad (1-6)$$

根据电中性条件, 分散层的总电荷 q_G 为

$$q_G = \sum z_j F \Gamma_{j,G} = -q_M \quad (1-7)$$

一般情况下, 式 (1-6) 需由数值积分求解, 对 $z-z$ 型电解质溶液则可得到解析式, 即阴离子的剩余量为

$$\Gamma_{-,G} = A [\exp(zF\varphi_2/2RT) - 1] / zF \quad (1-8a)$$

$$\text{或} \quad q_{-,G} = -zF\Gamma_{-,G} = -A [\exp(zF\varphi_2/2RT) - 1] \quad (1-8b)$$

而阳离子的剩余量为

$$\Gamma_{+,G} = A [\exp(-zF\varphi_2/2RT) - 1] / zF \quad (1-9a)$$

$$\text{或} \quad q_{+,G} = zF\Gamma_{+,G} = -A [\exp(-zF\varphi_2/2RT) - 1] \quad (1-9b)$$

显然, 若将式 (1-8b) 和式 (1-9b) 代入式 (1-7), 可求得分散层的总电荷 q_G 。

分散层中的电位分布可由式 (1-4) 和边界条件 $\varphi(x_2) = \varphi_2$ 求出, 对 $z-z$ 型电解质

$$\varphi_{(x-x_2)} = \pm (4RT/zF) (\tanh|zF\varphi_2/4RT|) \exp[-(x-x_2)/x_G] \quad (1-10)$$

$$x_G \equiv [2z^2 F^2 c(\infty) / \epsilon RT]^{-1/2} \quad (1-11)$$

当 φ_2 值较小时, 式 (1-10) 可简化为

$$\varphi_{(x-x_2)} = \varphi_2 \exp[-(x-x_2)/x_G]$$

可见, 当 φ_2 值较小时, $\varphi_{(x-x_2)}$ 呈指数下降。 x_G 称为 Debye 长度, 或分散层的有效厚度。根据式 (1-11) 可估算出, 在 25°C 时, 0.1 mol/L 的 $z-z$ 型电解质溶液中 $x_G = 8.8 \times 10^{-7}$ cm, 而在 1×10^{-4} mol/L 溶液中 $x_G = 2.8 \times 10^{-5}$ cm。电解质溶液浓度越大, 分散层的有效厚度越小。

在电极动力学中 OHP 被视为离子与电极进行电子交换的位置。电位值 φ_2 可根据式 (1-5a) 计算。利用 Gauss 定理, 可得到 25°C 时 OHP 的电场强度 ($d\varphi/dx$) $\approx -1.44 \times 10^5 q_M$ (V/cm) [q_M 的单位 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$]。

在没有特性吸附的体系中, 金属与溶液之间的电位差 $\varphi_M \equiv \phi(0) - \phi(\infty)$ 可

表示为

$$\begin{aligned}\varphi_M &= (\varphi_M - \varphi_2) + \varphi_2 \\ (\partial\varphi_M/\partial q_M) &= \partial(\varphi_M - \varphi_2)/\partial q_M + (\partial\varphi_2/\partial q_M) \\ 1/C &= 1/C_H + 1/C_G\end{aligned}\quad (1-12)$$

可见，实验测得的电极微分电容 C 可视为由紧密层电容 C_H 和分散层电容 C_G 串联所构成。根据式 (1-5a) 可导出

$$\begin{aligned}C_G &= (\partial q_M/\partial \varphi_2) = (AzF/RT) \cosh(zF\varphi_2/2RT) \\ &= (\epsilon/x_G) \cosh(zF\varphi_2/2RT)\end{aligned}\quad (1-13)$$

于是，如果已知 φ_2 ，即可由式 (1-13) 计算出 C_G ，进而由 C 的测定值和 C_G 的计算值求出紧密层电容 C_H 。当 φ_2 很小时， $\cosh(zF\varphi_2/2RT) \rightarrow 1$ ， $C_G \approx (\epsilon/x_G)$ 。

以上所述的由 Gouy 和 Chapman 以及 Stern 等人发展的分散层理论被称为 GCS 理论^[3]。由于理论模型比较简单，自 20 世纪 50 年代以来提出了不少修正。分散层理论的进展主要朝三个方向进行^[5]：①在不改变 GCS 理论框架的前提下校正原理论中的可能误差，比如考虑溶液中离子尺寸的影响（离子自身的体积将影响溶液中溶剂的有效浓度等）^[6]、考虑介质的介电常数是电场强度的函数^[7]和电解质溶液的非理想性质^[8]等；②利用统计力学原理，从基本观点上重新定义体系，如所谓的双电层原始模型（primitive model of double layer），其中采用 MSA（mean spherical approximation）和 HNC（hypernetted chain approximation）近似方法^[9]进行理论处理；③分散层与紧密层的偶合问题，如 OHP 被视为不规则的表面，其表面的形貌受吸附态控制，因此 Poisson-Boltzmann 方程的边界条件受离子共吸附的影响^[10]。

由于 GCS 理论常被用作判断特性吸附、计算吸附量和紧密层性质的基本依据，它的正确程度势必引起人们的关注。对该理论的最满意验证应当是与实验进行比较^[11]，但曾有人利用 Monte Carlo 方法进行理论校核^[12]。用 Monte Carlo 方法的校核表明，在非极端的条件下，对 1-1 型电解质的水溶液而言，上述 Poisson-Boltzmann 方程的解的近似程度是相当高的，即使考虑了溶液中离子尺寸的影响，近似程度仍然相当好，偏差的主要起源在于总电位降与分散层内表面过剩电荷（即由整个分散层积分而得的电荷数）二者的关系。在实验验证方面^[11]，主要是用含不同电荷数金属离子的溶液（如 $KCl + MgCl_2$ ），测定 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 三种离子的表面过剩量，并分析这些表面过剩量与电位分布的关系，因为带不同电荷数的离子对电位分布将产生不同的响应。实验结果发现， K^+ 和 Mg^{2+} 的相对量较满意地符合 GCS 理论的预示，但 Cl^- 的表面过剩量却随着金属电极表面的负电荷数增大而增大，这种现象尚未得到合理的解释。总之，在低浓度电解液的情况下 GCS 理论是正确的，尽管它存在偏差，

但在获得更精确的模型之前，这个理论在实际使用的溶液浓度和电位范围内仍是可用的^[13]。

1.1.2 金属电极上的溶剂层模型

溶剂分子是金属/溶液界面区的主要组分，它的存在对双电层现象有很大影响。有关紧密层电容、溶剂剩余熵和双层生成熵等实验数据都是界面区溶剂分子性质的宏观表现。

图 1-2 所示为 Hg/NaF 溶液体系的紧密层微分电容曲线^[14]，其特征是在 $q_M = -12 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 附近出现极小，而在 $q_M = +2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 附近出现“驼峰”。“驼峰”的存在是较普遍的现象，其位置和高度随溶液的组成和浓度而改变，且其高度与温度有关，在低温时尤其明显。但紧密层电容曲线的极小却较恒定，基本上不依赖于温度、浓度和离子的本质。紧密层电容曲线极小的存在被解释为：当电极表面带足够大的负电荷时，阴离子受到排斥而远离电极，以致最接近电极表面的离子是阳离子。

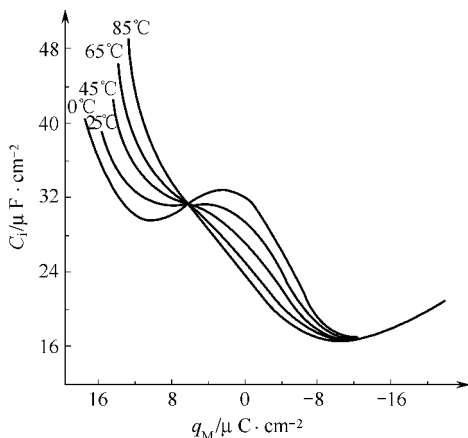


图 1-2 不同温度下 0.8 mol/L NaF 溶液中 Hg 电极的紧密层微分电容曲线^[14]

根据 C_H 极小值的数据和静电学的简单计算，可以证明图 1-1 中的 BDM 模型比 Grahame 模型更为合理^[15]。

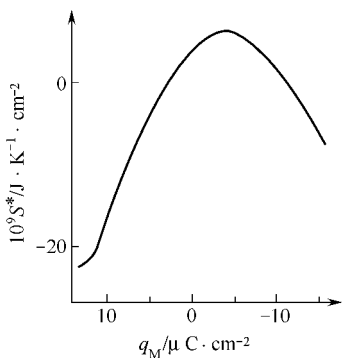


图 1-3 25 °C 时 Hg/NaF 界面的生成熵与电荷密度的关系^[16]

图 1-3 所示为 Hg/0.1 mol/L NaF 界面的双电层生成熵 (entropy of formation of double layer) 与表面电荷密度的关系曲线^[16]，表明生成熵与表面电荷密度呈准抛物线关系，且在 $q_M = -4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 附近出现极大。双电层生成熵定义为界面相中各组分的熵的总和与这些组分处于体相时的熵的总和之差。在没有特性吸附离子存在时，双电层生成熵 S^* 可表示为

$$S^* = \sum \Gamma_i^v (S_i^v - S_i^\beta) + \Gamma_w^v (S_w^v - S_{iw}^\beta)$$

双电层生成熵与所谓的相对表面剩余熵 Γ_s (relative excess entropy) 是不同的概念，后者是指界面相中所有剩余组分与参比组分 (溶剂) 的熵之总和。双电层生成熵在金属表面略带负电时达最大，

被解释为水偶极子的取向受到界面上电场的强烈影响。水偶极子的天然优先取向是氧端朝向汞，只有当金属表面带一定数目的负电荷时，才能克服这种优先取向，使得界面上水分子的混乱度达到最大。

紧密层微分电容曲线的理论处理有两种途径：一种称溶剂介电极化模型^[17]，即利用介电饱和和电致压缩等概念解释实验结果；另一种称溶剂偶极取向模型，在文献中后者占主导地位^[18]。1961年 Watts-Tobin 和 Mott 提出第一个溶剂偶极取向模型，他们假定电极表面上的水分子以单体存在，且分别以氧端朝向金属或朝向溶液两种不同状态取向，微分电容曲线上“驼峰”的出现是水偶极子随着金属表面电荷密度变化而发生重新取向的结果。这个二态模型 (two-state model) 过于简单，于是随后陆续提出了不同的三态模型 (three-state model) 或四态模型 (four-state model)，如 Bockris-Habib 的三态模型 (偶极向上和向下的水单体，加上没有静偶极矩的二聚体)、Fawcett 的三态模型 (偶极向上和向下的水单体，加上平卧的水单体)、Damaskin-Frumkin (水单体，加上偶极向上和向下的水分子聚集体) 和 Parsons 的四态模型 (偶极向上和向下的水单体，加上偶极向上和向下的水分子聚集体) 等。图 1-4 给出部分模型的示意。与具体溶剂层模型相关的物理数学方法可参阅 Guidelli 的评论^[18]，下面以 Parsons 四态模型^[19]为例说明其中的某些基本概念。

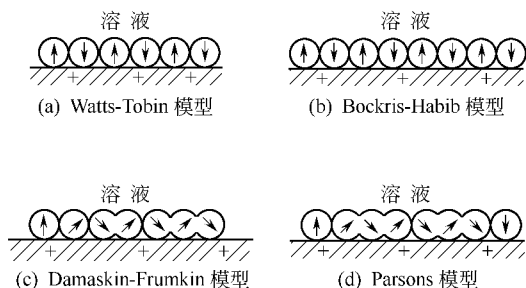


图 1-4 溶剂层模型示意

金属/溶液界面区的电位差是多数作者建立溶剂层模型的出发点。金属/溶液界面区的电位降可表示为由自由电荷决定的和由偶极子决定的两部分电位差所组成：

$$\begin{aligned} \Delta\phi_S^M (= \phi^M - \phi^S) &= g_S^M(\text{ion}) + g_S^M(\text{dip}) \\ &= g_S^M(\text{ion}) + g^M(\text{dip}) - g^S(\text{dip}) \quad (1-14) \end{aligned}$$

式中， $g_S^M(\text{ion})$ 包含金属上自由电荷和溶剂分子电子极化的贡献；而 $g_S^M(\text{dip})$ 为 M 和 S 构成界面时各自的表面电位 $g^M(\text{dip})$ 和 $g^S(\text{dip})$ 的贡献 (IUPAC 建议用 g 表示跟界面有关的电位差，以便区别于自由表面上的对应物

理量 χ^M 和 χ^S)。根据式 (1-14), 可写出双电层微分电容的表达式

$$\begin{aligned} \partial(\Delta\phi_S^M)/\partial q_M &= \partial[g_S^M(\text{ion}) + g^M(\text{dip})]/\partial q_M - \partial g^S(\text{dip})/\partial q_M \\ &= \partial g(\text{ion})/\partial q_M - \partial g(\text{dip})/\partial q_M \end{aligned} \quad (1-15)$$

或者

$$1/C = 1/C_{\text{ion}} - 1/C_{\text{dip}} + 1/C_G$$

如果溶剂分子具有各向同性的极化率, C_{ion} 可视为积分电容 K_{ion} , 因此紧密层电容 C_H 可表示为

$$1/C_H = 1/K_{\text{ion}} - 1/C_{\text{dip}} \quad (1-16)$$

换言之, 在溶剂偶极取向模型中, 紧密层电容被分解为两部分的贡献, 即自由电荷 (包括溶剂分子电子极化) 的贡献部分 K_{ion} 和偶极分子取向的贡献部分 C_{dip} , 理论分析的重点是导出 C_{dip} 与金属表面电荷密度 q_M 的关系。Parsons 四态模型假定: 偶极向上和向下的水单体的偶极矩 μ 均与金属表面垂直, 但方向相反, 而水分子聚集体也采取与总偶极矩相等、但方向相反的两种取向。如果水分子聚集体的总偶极矩 μ_c 与水单体的偶极矩 μ 的关系为 $\mu_c = \rho\mu$, 则溶剂偶极层中水分子跟垂直于金属表面的电场的作用能为

$$U_{c,+} = -\mu_c q_M / \epsilon \quad (\text{偶极正端朝溶液}) \quad (1-17a)$$

$$U_{c,-} = +\mu_c q_M / \epsilon \quad (\text{偶极负端朝溶液}) \quad (1-17b)$$

式中, ϵ 为偶极单层的电容率, 且假定能量的基态是 $q_M = 0$ 时分子聚集体中水分子的能量, 因此两种不同取向的单体水分子的能量 U_+ 和 U_- 分别为

$$U_+ = -\mu q_M / \epsilon + U_{b,+} \quad (\text{偶极正端朝溶液}) \quad (1-18a)$$

$$U_- = +\mu q_M / \epsilon + U_{b,-} \quad (\text{偶极负端朝溶液}) \quad (1-18b)$$

若分子聚集体中 1 个水分子在金属表面上所占据的面积与单体水分子的相同, 并忽略构型熵 (或其他熵变) 以及溶剂层中偶极间的相互作用, 则溶剂层中不同状态的水分子数目 N_i 为

$$N_i = N_T \exp(-U_i / k_B T) / \sum \exp(-U_i / k_B T) \quad (1-19)$$

式中, N_T 为单层中的溶剂总分子数,

$$N_T = N_+ + N_- + nN_{c,+} + nN_{c,-}$$

而不同状态水分子引起的电位降 $g(\text{dip})$ 为

$$g(\text{dip}) = (-\rho\mu N_{c,+} + \rho\mu N_{c,-} - \mu N_+ + \mu N_-) \quad (1-20)$$

将式 (1-20) 代入式 (1-16), 经整理后得

$$1/c' = 1 - \{[\rho^2 \exp(\rho s) + \rho^2 \exp(-\rho s) + A_+ \exp(s) + A_- \exp(-s)] / D\zeta\} + g_r / \zeta \quad (1-21)$$

式中, 无量纲量分别定义为

$$s \equiv (\mu q_M / \epsilon k_B T)$$

$$A_+ \equiv \exp(-U_{b,+}/k_B T)$$

$$A_- \equiv (-U_{b,-}/k_B T)$$

$$D \equiv \exp(\rho s) + \exp(-\rho s) + A_+ \exp(s) + A_- \exp(-s)$$

$$c' \equiv (C_H/K_{ion})$$

$$\zeta \equiv (\epsilon^2 k_B T/\mu^2 N_T K_{ion})$$

$$g_r \equiv [\epsilon g(\text{dip})/\mu N_T]$$

式 (1-21) 表明, 对比紧密层电容 c' 与对比电荷密度 s 的关系依赖于 ρ 、 A_+ 、 A_- 和 ζ 四个参数, 通过合理地选取这些参数, 可得不同温度下的 C_H - q_M 曲线。图 1-5 所示为 Parsons 根据式 (1-21) 得到的紧密层微分电容曲线, 由图可知: 当 q_M 不比 $-15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 负时, 理论曲线反映了实验曲线的主要特征, 况且如果将选取的 ρ 值与量子力学计算得到的 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的 ρ 值比较, 可推测电极上的水分子聚集体是由 $n=3\sim 4$ 个水分子组成的。紧密层生成熵可由 C_H 的温度系数直接求出, 证明 Parsons 四态模型能较满意地解释紧密层生成熵的实验结果^[20]。但是, 在图 1-5 中当 q_M 比 $-15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 负时的理论曲线是发散的, 明显与图 1-3 的实验曲线不一致。Parsons 四态模型受到的另一严厉批评是模型中引入了许多可调整的参数, 这被认为带有随意性。

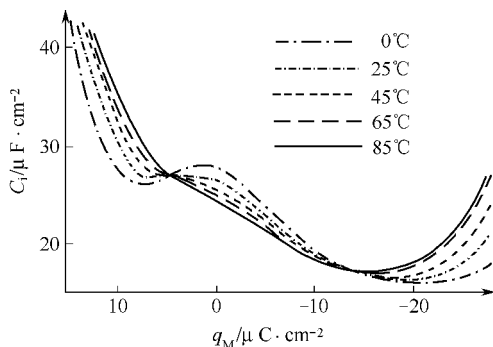


图 1-5 由 Parsons 四态模型导出的紧密层微分电容曲线^[19]

迄今溶剂偶极取向模型的理论结果主要是同 Hg/水溶液界面的微分电容实验曲线进行比较, 而实验得到的 Au 或 Ag/电解质水溶液界面的微分电容曲线与 Hg/水溶液界面的微分电容曲线具有明显不同的特征^[13], 这表明目前的模型尚未能解释已有的全部实验事实。

溶剂层模型必须改进的另一重要线索是溶剂的“同位素效应”。实验发现, 在 D_2O 介质中紧密层微分电容曲线上, “驼峰”的电容值比在 H_2O 介质中的低 5%, 这种变化不能用前述的模型加以解释。多数溶剂层模型的固有缺点是