

第二节 固体金属电极/液体界面

徐艳辉 博士

苏州大学化学电源研究所

xuyanhui@suda.edu.cn

固体电极与溶液构成的界面图像

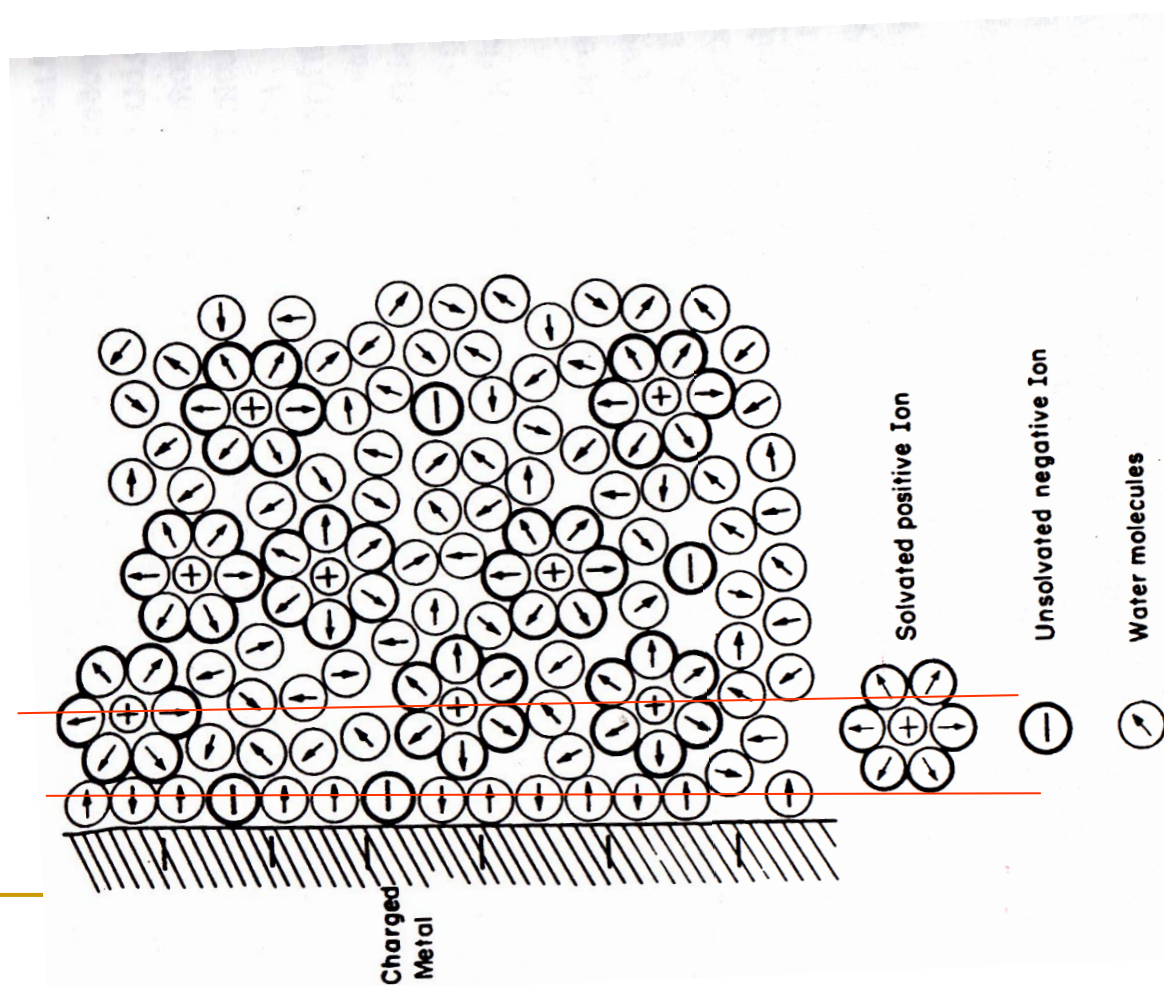


Fig. 6.60. A schematic representation of the structure of an electrified interface. The small, positive ions tend to be solvated, while the larger, negative ions are usually unsolvated (see Section

界面图像

上一页给出了界面的图像。

第一层是inner Helmholtz plane (IHP)，吸附的是水偶极子，或者是失去部分水合的水分子的离子。对于前者，此时的情景类似于固体电极表面有一层水壳层（hydration sheath）。偶极化水分子采用整体上的定向排布，指向与固体电极带的电荷种类有关系。第二层为外亥姆霍兹层（OHP），主要是完全水合带点离子组成。在第二层水合离子之间的空隙中存在一些其它的水分子，与电极的键合作用要弱得多。

带电粒子离电极表面有多近，界面电场有多大？

带电粒子可以位于两个位置：
IHP和OHP。

当它处于IHP时，他失去了部分的水合水分子。

IHP厚度与带电离子半径数量级相同，大约0.2nm，电势差按0.2V计算（实际上可以达到更高），这个电场相当于在1米的间距上施加1亿V的电压降。

题外话：我的老师林秀峰曾经和我说过，历史上有位电化学家，认为在界面如此大的电场下存在发生核聚变/核裂变的可能，于是致力于这方面的研究，结果失败了。

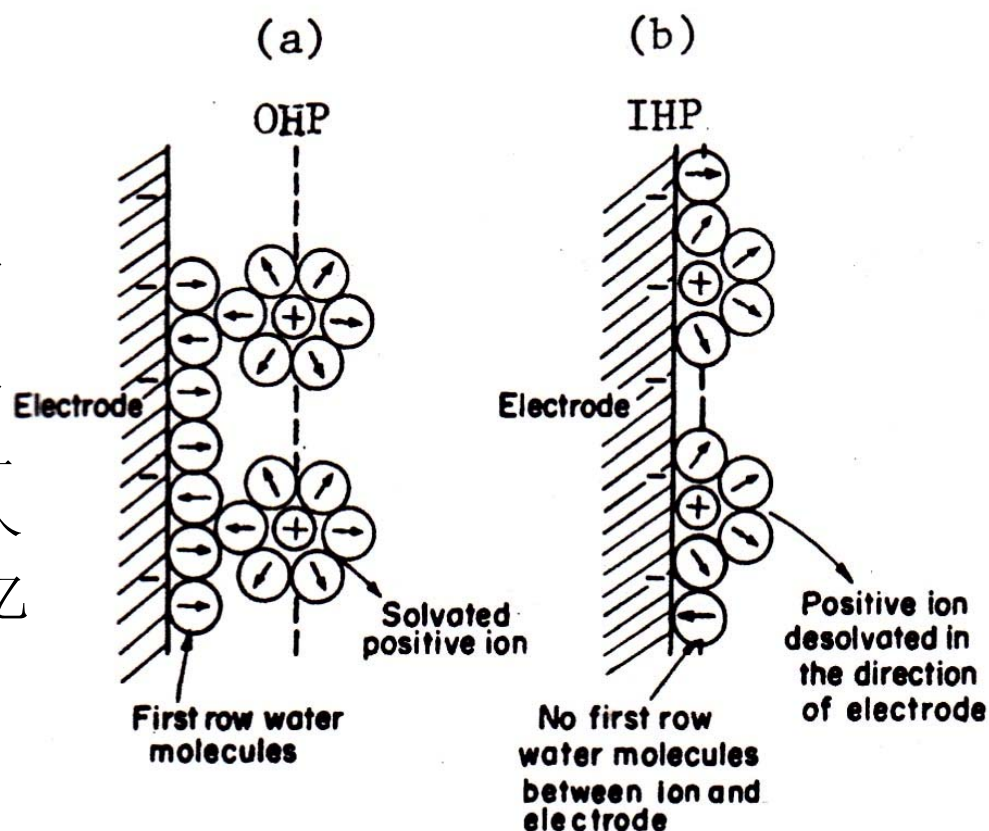


Fig. 6.88. The two positions the ions may acquire close to the electrode: (a) at the OHP, or (b) at the IHP in contact with the electrode.

出自Reddy Modern Electrochemistry

离子吸附过程图像

- 当体系处于平衡态时，OHP层的水合带电粒子与电极之间的作用处于平衡，此时它不会进入IHP；
- 当平衡被破坏后，IHP上的水分子离开，于是表面出现自由点，OHP上的水合离子就会进入表面自由点，同时失去部分水合的水分子

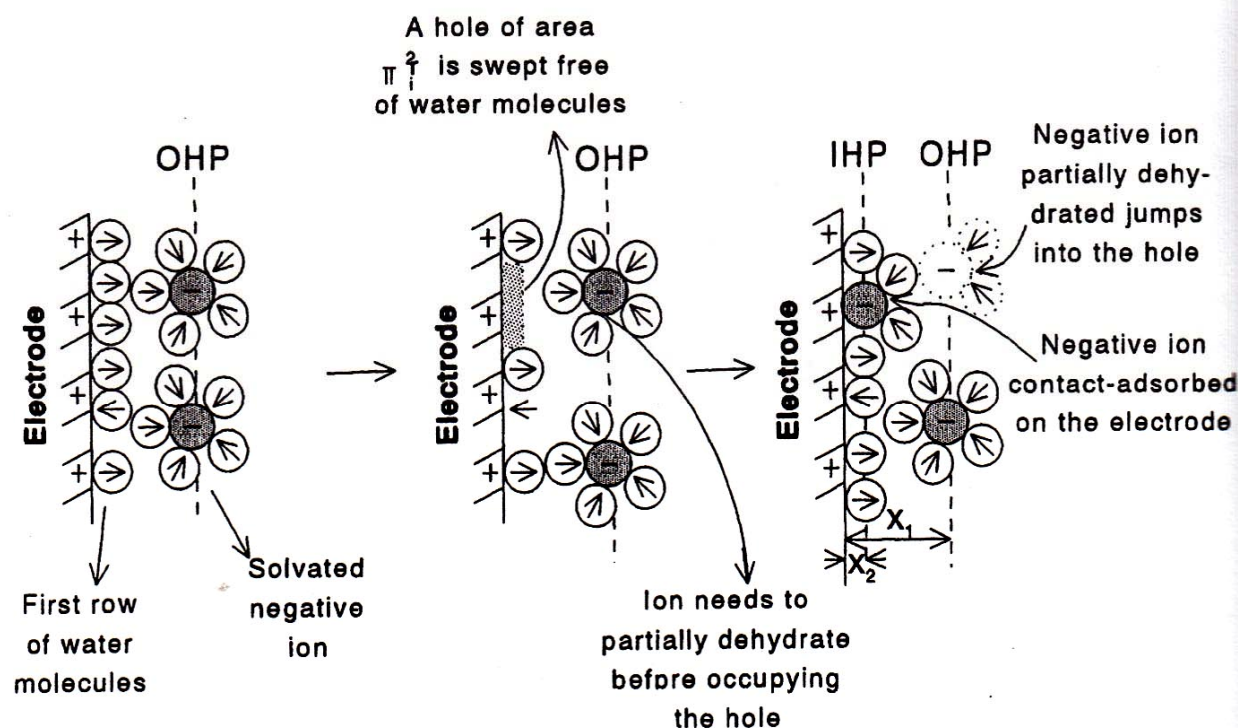
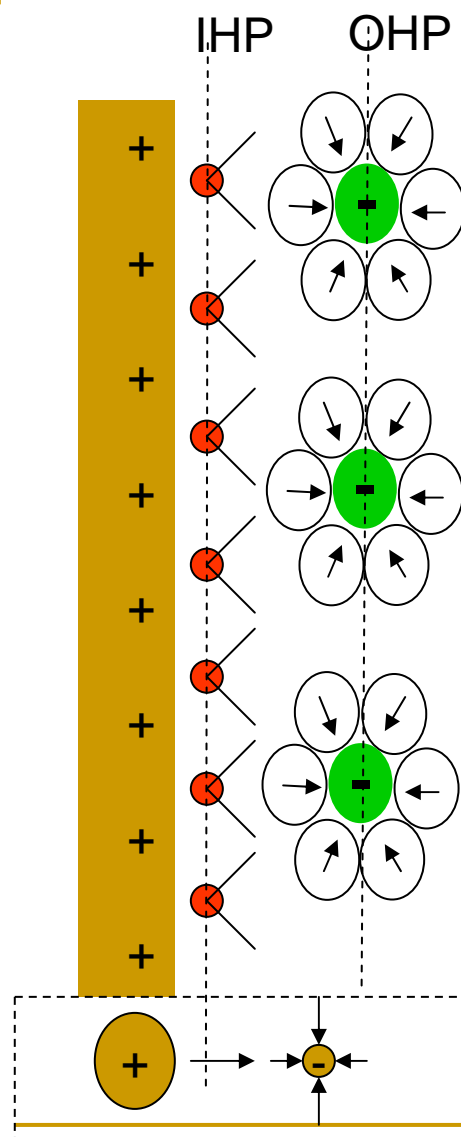


Fig. 6.90. The contact-adsorption process.

出自Reddy Modern Electrochemistry

位于OHP的水合离子受到的作用



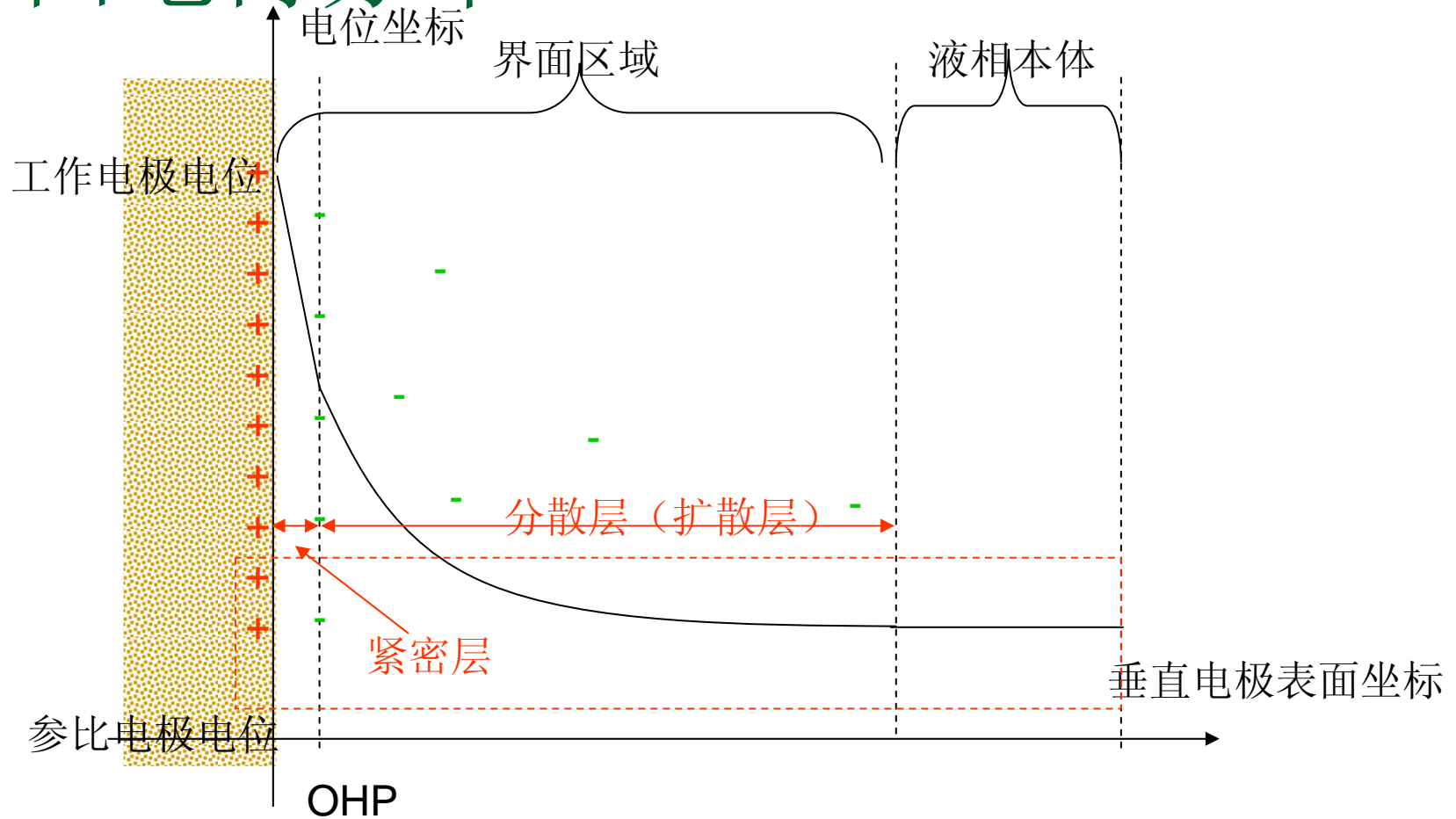
位于OHP位置的水化的离子受到的作用：

- 1) 与电极表面的静电吸引
- 2) 与IHP层分子的范德华作用（偶极力、色散力与诱导力）
- 3) 同层分子之间的范德华力

当OHP的水化的离子进入内层，发生的变化（每一个变化都包含相应的能量变化）包括：

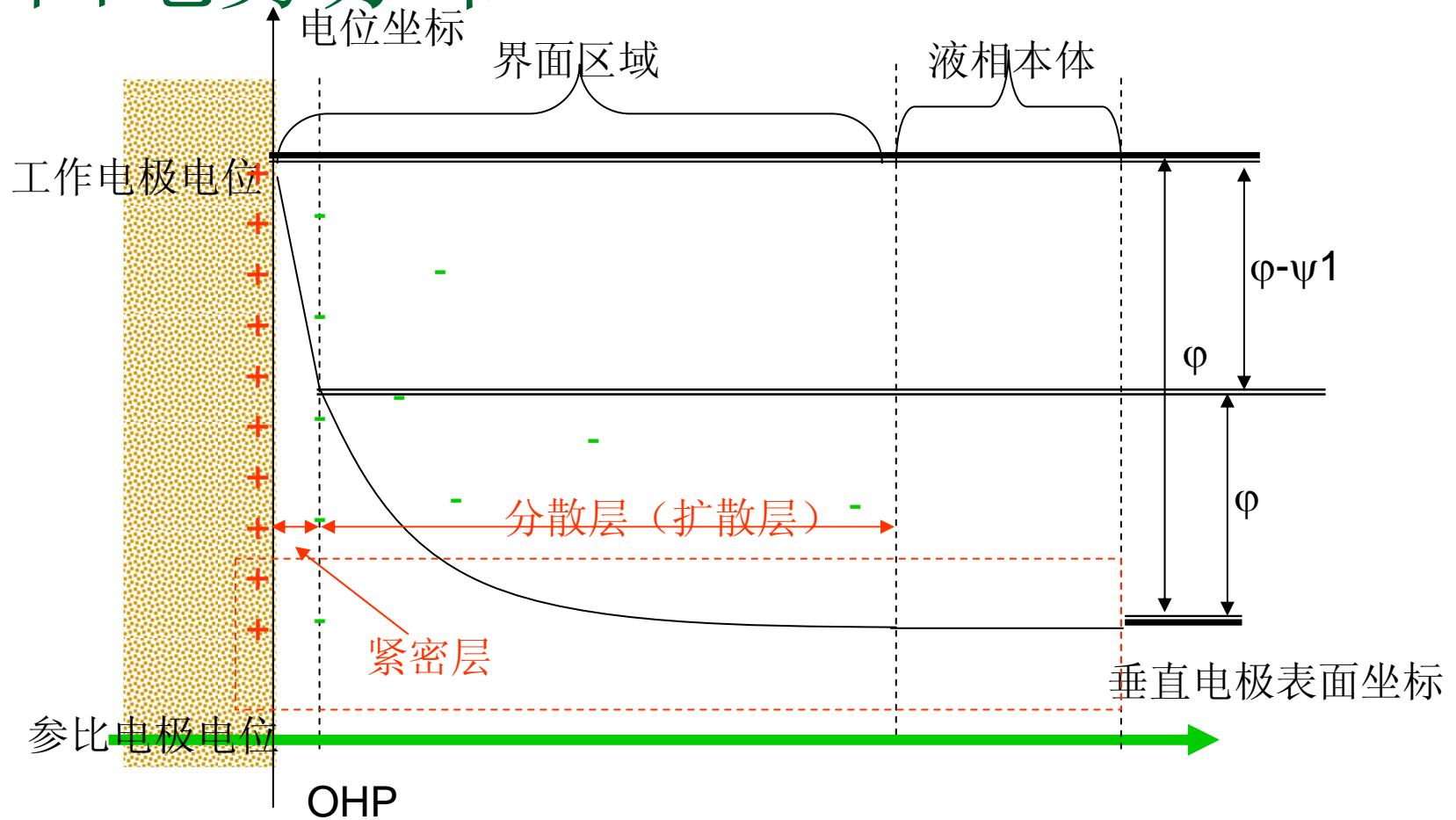
- 1) 水脱附，形成自由表面点；
- 2) 水合离子从OHP移到IHP，这个过程要克服位能
- 3) 失去部分水合的水分子。

界面电荷分布



- 1) 固体金属电极一侧，剩余电荷全部集中在表面（电磁学）；
- 2) 液相一侧剩余电荷量与固体金属中相同，符号相反，整个途中红色区域内剩余电荷量为零。
- 3) 紧密层与扩散层的相对关系取决于剩余电荷量与电解液中电解质浓度的相对关系。电解质浓度大，表面剩余电荷量大，分散层的贡献就很小。

界面电势分布



固体金属电极表面剩余电荷量 Q ，等于紧密层电量 Q_1 与分散层电量 Q_2 的加和。
即 $Q=Q_1+Q_2$

总电位降为 ϕ ，那么紧密层的电位差为 $\phi - \psi_1$ ， ψ_1 代表的就是分散层的电位降。

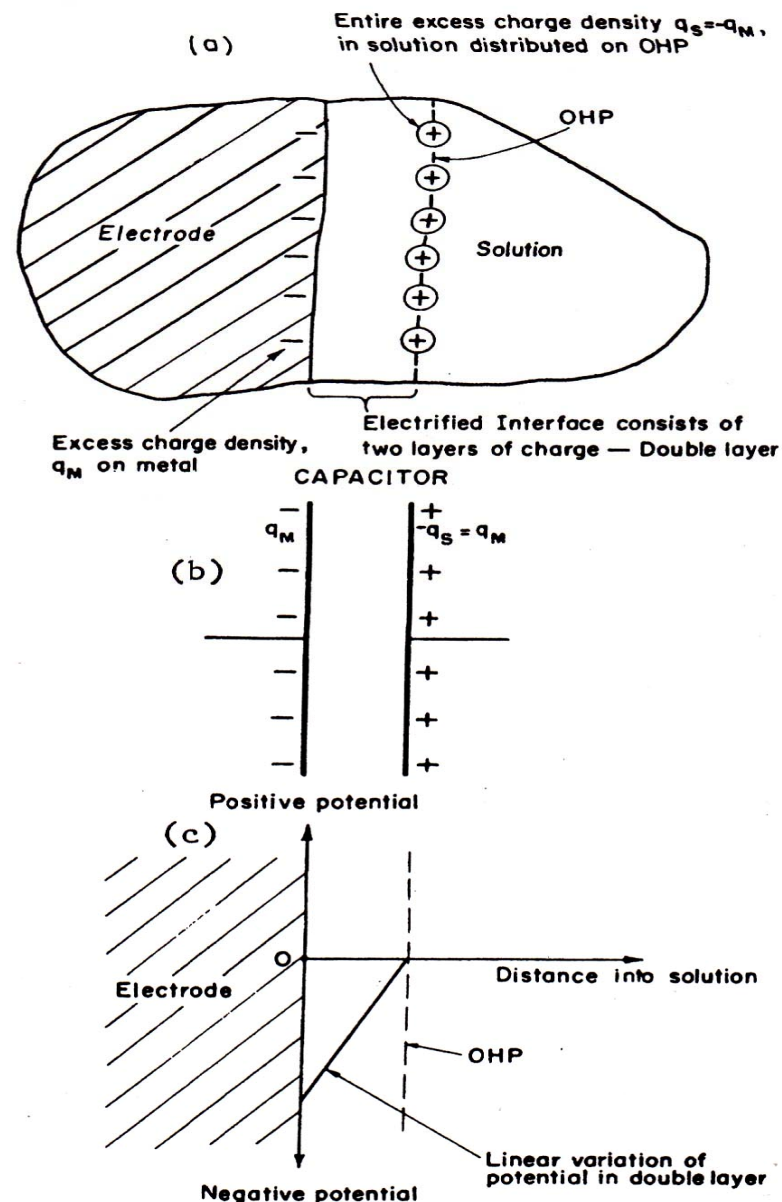
***此处不分析欧姆降。欧姆降的考虑十分简单，不需要特别的说明。

***是紧密层电位降决定电化学反应进程

紧密层模型Helmholtz-Perrin Theory

固体金属电极上带有 q 电量，液相一侧带有 $-q$ 电量相反电荷，位于OHP位置，类似于平板电容器，两层之间的电位降为线性的，可将电容器静电学理论应用到这个双电层模型中。即电容为：

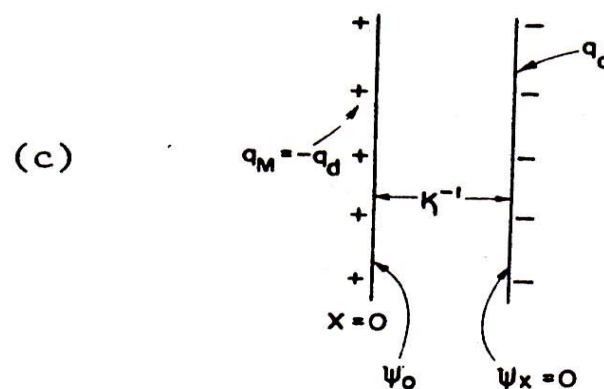
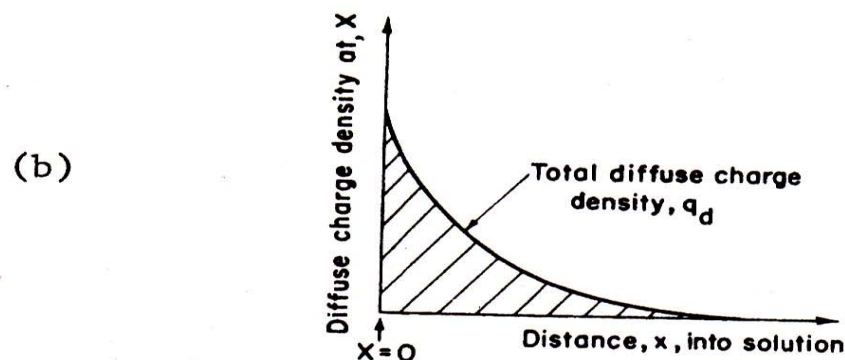
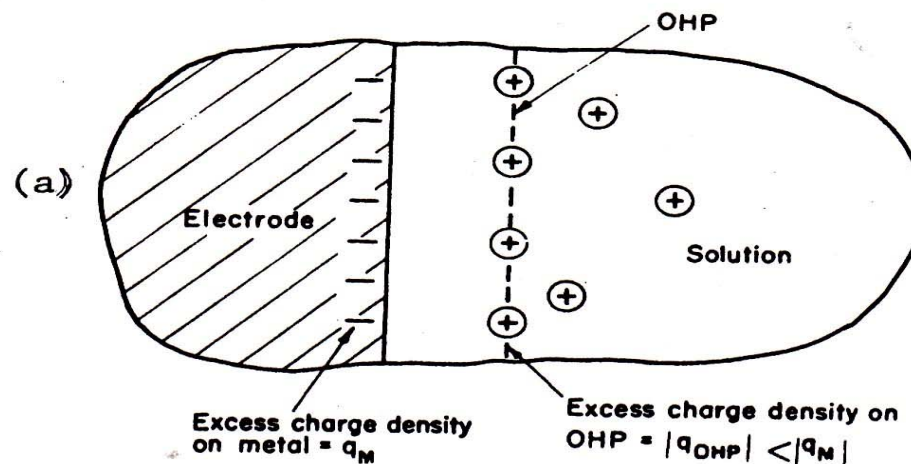
$$dV = \frac{d}{\epsilon\epsilon_0} dq \quad C_d = \frac{dq}{dV}$$



出自Reddy Modern Electrochemistry

分散层（扩散层）模型示意图

出自Reddy Modern Electrochemistry



分散层（扩散层）模型：Gouy-Chapman假设，1910年提出

- 讨论目标：分散层中电势分布特点、分散层电容公式（详细分析，在J OM Bockris的 **Modern Electrochemistry 2A P879**有）
- 离电极表面距离为x的位置的电势梯度为

$$\frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{8kTc_0}{\epsilon\epsilon_0} \right)^{0.5} \sinh \frac{ze_0\psi_x}{2kT}$$

X点的电位

离电极位置为x处的电位与溶液本体的电势差

分散层特征

- 分散层的总电荷为

来自于电磁场理论的Gauss定律

$$q = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\psi}{dx}$$

在分散层空间积分即可

$$q_d = -2(2\varepsilon \varepsilon_0 c_0 kT)^{0.5} \sinh\left(\frac{ze_0\psi_0}{2kT}\right)$$

- 将上式中的 $\sinh\left(\frac{ze_0\psi_0}{2kT}\right)$ 泰勒级数展开，忽略高阶项，得到 $\sinh\left(\frac{ze_0\psi_0}{2kT}\right) \approx \frac{ze_0\psi_0}{2kT}$ 将此式带入前边的梯度方程，

并在整个分散层空间积分，就得到电势分布方程

$$\ln \psi_x = -\left(\frac{2c_0 z^2 e_0^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}\right)^{0.5} x + \text{constan } t$$

Debye-Hueckel理论中的常数

$$\ln \psi_x = -\kappa x + \text{constan } t$$

分散层特征

■ 指数形式就是

1) 分散层电位随距离指数下降

2) 可以简单的认为扩散层

全部电荷位于 $x=\kappa^{-1}$ 的位置上,

电荷量等于固体电极上的, 但是符号相反

3) 将***方程对电位 V 微分, 就可以得到微分电容值, 方程中 $V=\psi_0-\psi_{\text{bulk}}$. 如果假设离子为点电荷, 则 $\psi_0=\psi_M$. 于是 $dq_M=-dq_d=-dq_s$. 分散层的微分电容方程给出了山谷型微分曲线, 与实验吻合较好

$$\Psi_x = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

x 位置的电位

$x=0$ 位置, 即电极表面的电位

$$C = \left(\frac{\partial q_M}{\partial V} \right)_{\text{comp}} = - \left(\frac{\partial q_d}{\partial \psi_M} \right)_{\text{comp}} = \left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 z^2 e^2 c_0}{kT} \right)^{0.5} \cosh \left(\frac{ze\psi_M}{2kT} \right)$$

$$\Psi_x = \psi_0 e^{-\kappa x}$$

$$\kappa = \left(\frac{F^2 (z_+^2 c_+ + z_-^2 c_-)}{\epsilon R T} \right)^{0.5}$$

$$d_{GC} = \frac{1}{\kappa}$$

物理意义：Gouy-Chapman层厚度的量度

Electrochemistry of materials science, by W Plieth, p103

分散层中浓度分布方程

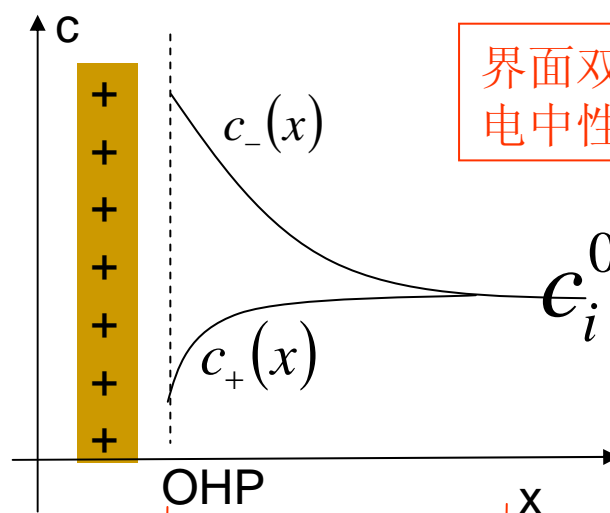
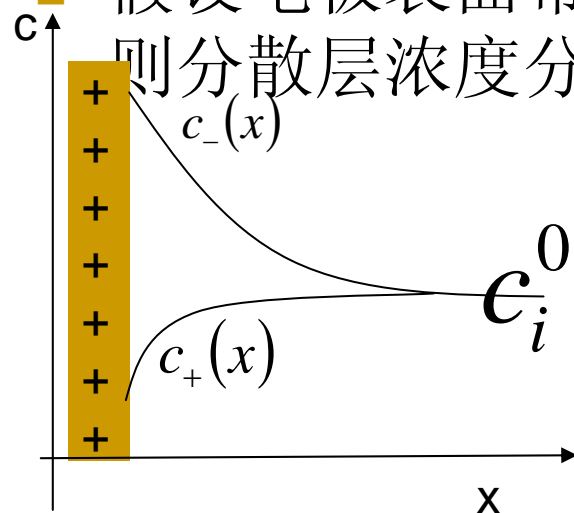
- 溶液中离子浓度分布遵循Boltzmann方程，只

考虑静电作用

$$c_i(x) = c_i^0 \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \psi_x\right)$$

→ X位置处相对溶液本体的电位

- 假设电极表面带正电，则分散层浓度分布为



界面双电层内部不适合电中性条件

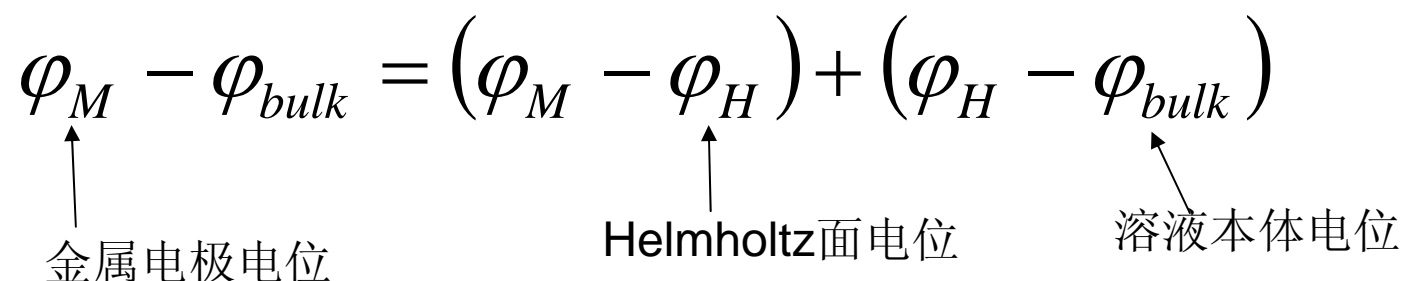
?这代表什么?

目前被广为接受的真实的界面图像

Gouy-Chapman-Stern模型

Stern对Gouy-Chapman分散层模型加以改进：1) 取消点电荷近似；2) 溶液一侧电荷分成两部分，一部分位于OHP上，电量为 q_H ，其余的分散在溶液中，为 q_G ，于是 $q_s = q_H + q_G$, $q_M = -q_s$

$$\varphi_M - \varphi_{bulk} = (\varphi_M - \varphi_H) + (\varphi_H - \varphi_{bulk})$$


金属电极电位 Helmholtz面电位 溶液本体电位

在Helmholtz面内部，遵循前面的紧密层规律与方程；
在Helmholtz面外部，遵循前面的分散层规律与方程。

GCS模型

- 多层结构暗示着存在电容的串联，上式对电量偏微分：

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_{bulk})}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_H - \varphi_{bulk})}{\partial q_M}$$

如果假设扩散层总电荷等于电极上的电荷，则

$$\frac{\partial(\varphi_M - \varphi_{bulk})}{\partial q_M} = \frac{\partial(\varphi_M - \varphi_H)}{\partial q_M} + \frac{\partial(\varphi_H - \varphi_{bulk})}{\partial q_d}$$

于是：

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$$

界面总电容 Helmholtz-Perrin电容 Gouy-Chapman电容（分散层电容）

GCS模型

■ GCS 模型中的一般性公式

$$\varphi = \varphi_{OHP} + \frac{1}{C_{\text{紧}}} \sqrt{\frac{\varepsilon R T c_i^0}{2\pi}} \left(\exp\left(\frac{\varphi_{OHP} F}{2RT}\right) - \exp\left(-\frac{\varphi_{OHP} F}{2RT}\right) \right)$$

当 c_0 很大时， CG 很大， CH 基本不变，于是 $C \approx CH$
此时类似于Helmholtz界面模型。

如果溶液中电解质浓度很小，那么 CG 很小， CH 基本不变，于是 $C \approx CG$ ，此时类似于Gouy-Chapman模型。

极端情况的公式对于GCS模型使用时 注意具体边界条件的改变

- 当把前面两种极端情况应用到**GCS**模型中时，改变其中的一些量的位置（针对新的模型）就行了，如**GC**分散层模型中的公式，原来的 $x=0$ 位置的电位，在**GCS**模型中取**OHP**位置的电位就可以了
- 事实上，电极过程动力学中存在很多这样的情形。例如，推导电化学极化的动力学公式时使用的是本体浓度，如果考虑到浓差极化，只需要将电化学极化动力学公式中的浓度改成表面浓度即可
- 后来会神奇的发现，《电极过程动力学基础》这门课程其实就是围绕着一个最基本的公式讨论的。电极过程动力学的内容，实际上就是讲了一个公式，这个公式在不同的情况下有不同的简化形式而已

三种界面模型的比较

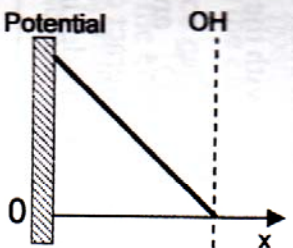
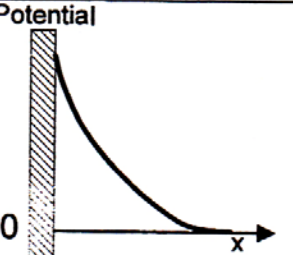
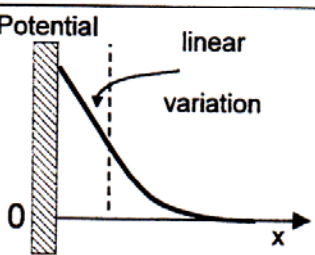
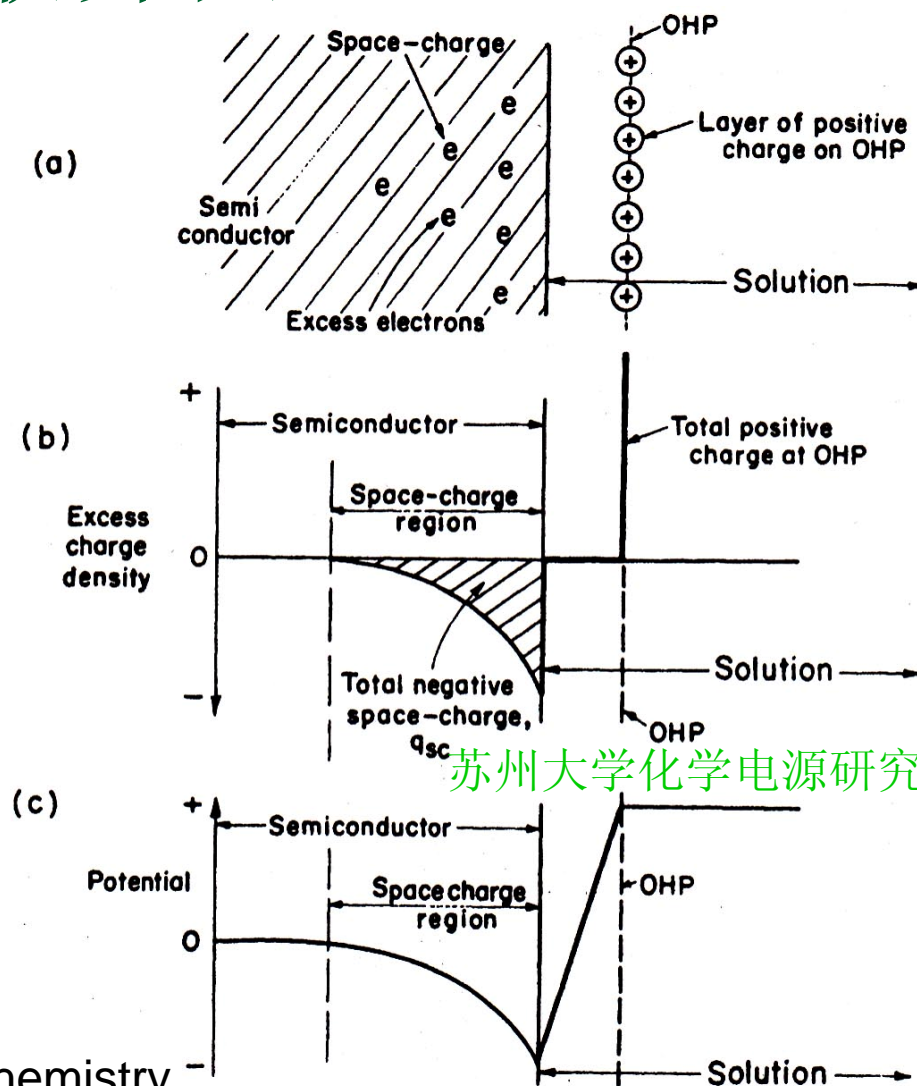
MODEL	RELEVANT EQUATIONS	SCHEMATIC	FACTS ABOUT THE MODELS
Helmholtz–Perrin Parallel-Plate Model	$q_M = -q_S = -q_{OHP}$ $C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$ $E = \frac{4\pi d}{\epsilon} q_M$		It predicts constant differential capacities. Ions are arranged in a layer (OHP) close to the electrode
Gouy–Chapman Diffuse-Charge Model	$q_M = -q_d = -2 \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{ze_0 \psi_0}{2kT}$ $C = \left(\frac{\epsilon^2 e_0^2 c_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_M}{kT}$ $\psi_x = \psi_0 e^{-\kappa x}$		It predicts that differential capacities have the shape of inverted parabolas. Ions are considered as pointcharges. Ion-ion interactions are not considered. The dielectric constant is taken as a constant.
Stern Combination of Parallel-Plate and Diffuse-Charge Models	$q_M = -q_S = -[q_H + q_G]$ $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$ ${}^M\Delta^b\phi = {}^M\Delta^H\phi + {}^H\Delta^b\phi$		Ions are under the combined influence of the ordering electrical and the disordering thermal forces. Agrees with the experiment only for ions nonspecifically adsorbed on the electrode (e.g. NaF).

Fig. 6.67. Helmholtz–Perrin, Gouy–Chapman, and Stern models of the double layer.

出自Reddy Modern Electrochemistry

半导体/溶液界面

- 半导体带负电荷，溶液一侧吸附正离子的时候，界面图像为



《电极过程动力学基础》讲义

苏州大学化学电源研究所 徐艳辉 博士

出自Reddy Modern Electrochemistry

作业题

- 溶液中离子在表面吸附过程简述
- **Helmholtz-Perrin**紧密层模型中，画出界面电位降示意图，并给出界面电容公式
- 画出分散层界面电势降示意图
- **GCS**模型中界面示意图，标示出电势降特征，并给出电容关系、电位降关系
- 半导体/溶液界面电势变化特征图
- 画一个金属/溶液界面示意图，假设金属带10个负电荷，给出1) **Helmholtz-Perrin**; 2) **Gouy-Chapmann**; 3) **GCS**三种界面情形下的界面示意图

《电极过程动力学基础》讲义

苏州大学化学电源研究所 徐艳辉 博士