



第三节 电毛细曲线

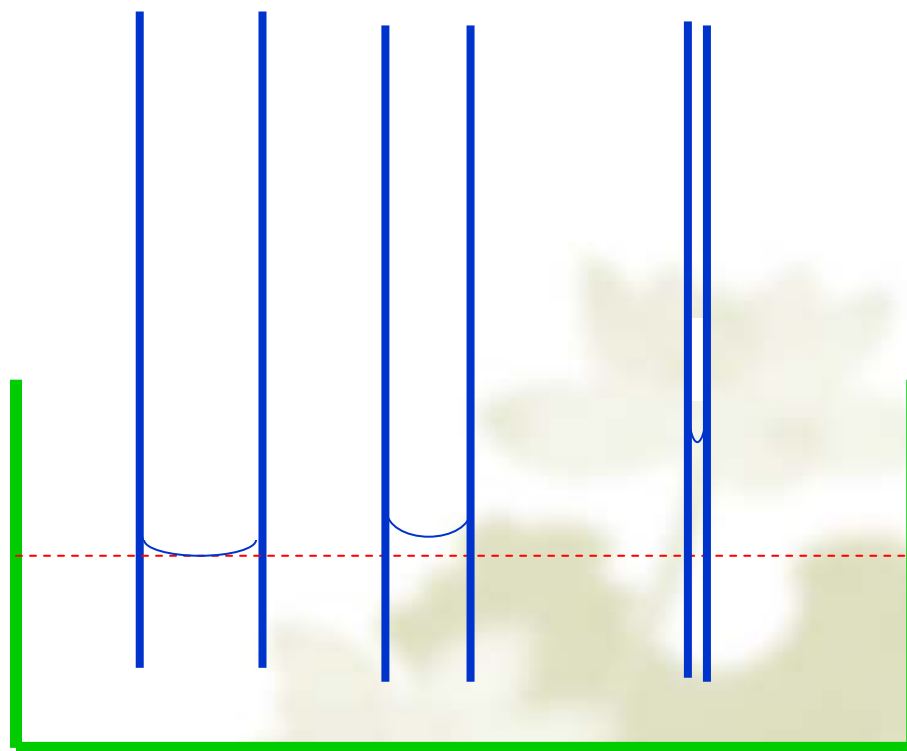
徐艳辉

苏州大学化学电源研究所

xuyanhui@suda.edu.cn

表面张力概念

- ❖ 日常中的表面张力现象
- ❖ 表面张力与液相性质有关，也与固相材料本性有关。
- ❖ 固体金属表面性质也决定了固体材料的表面张力，只是，固体材料表面张力难以测量；
- ❖ 液态金属的表面张力是可以测量的。



电毛细曲线的用途

- ❖ 电容的概念

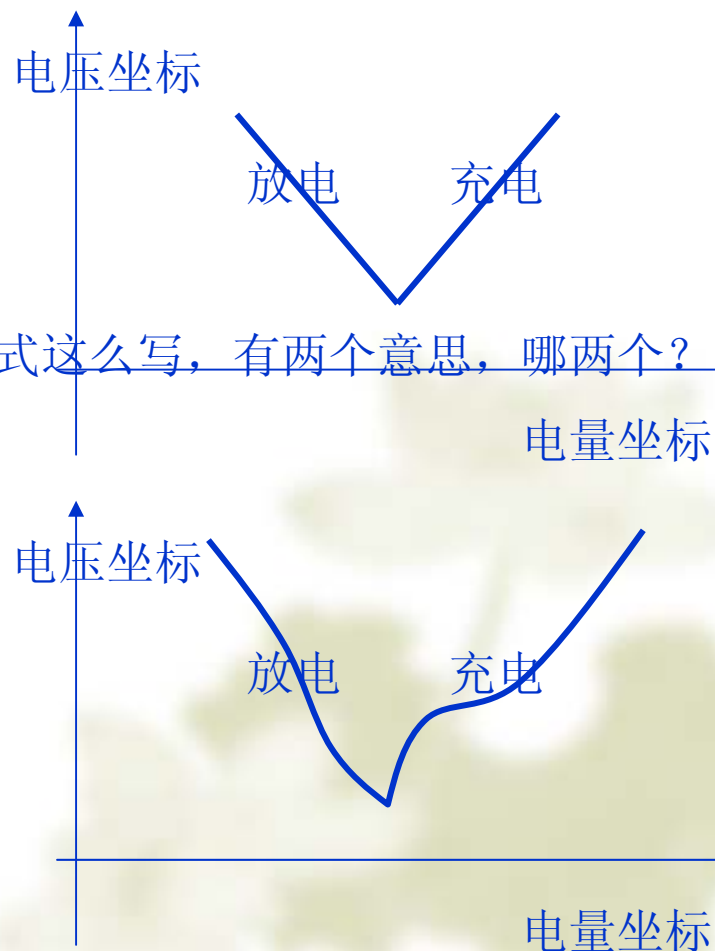
$$\frac{dq}{d\varphi} = \frac{q}{\varphi} = C_i$$

- ❖ 可以计算表面超量
(表面剩余电荷)

- ❖ 计算微分电容

- ❖ 计算PZC(potential of zero charge)

提问：这个公式这么写，有两个意思，哪两个？？？



电毛细曲线的装置

❖ 这种装置的特点：

包含一个可极化的界面：汞/溶液界面；

包含一个不可极化的界面：可逆氢电极，它保证外部施加电压等于汞/溶液界面的电压降；

包含一个外部电源和一个测量表面张力的装置。

表面张力公式

$$\gamma = \frac{h(\rho_1 - \rho_2)gr}{2}$$

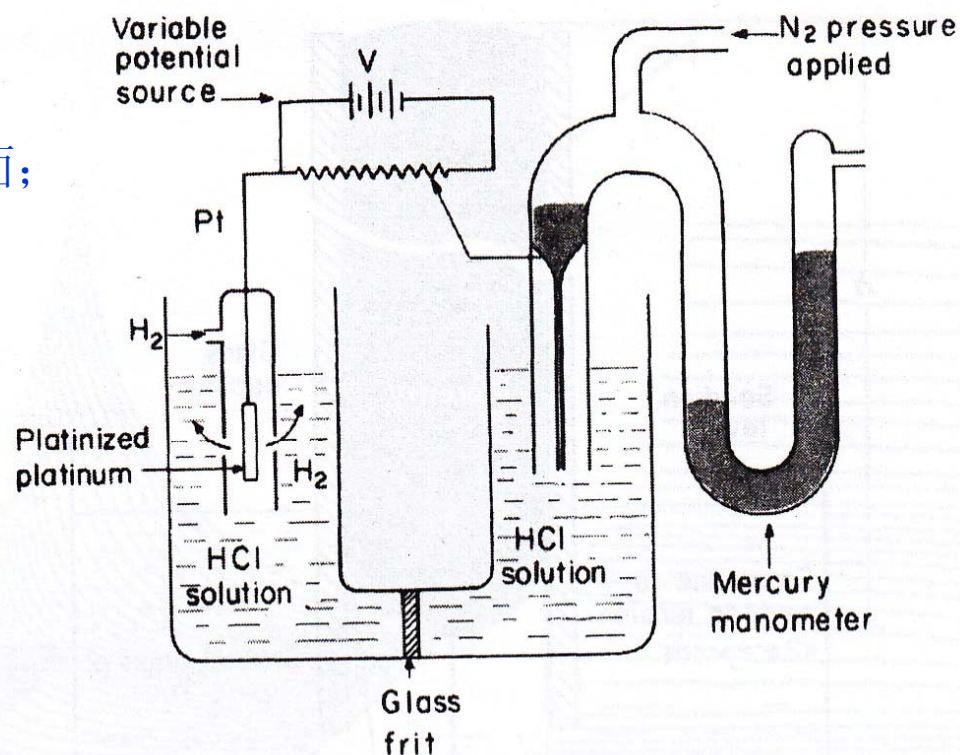


Fig. 6.50. Schematic apparatus for the measurement of the surface tension γ of mercury as a function of cell potential V .

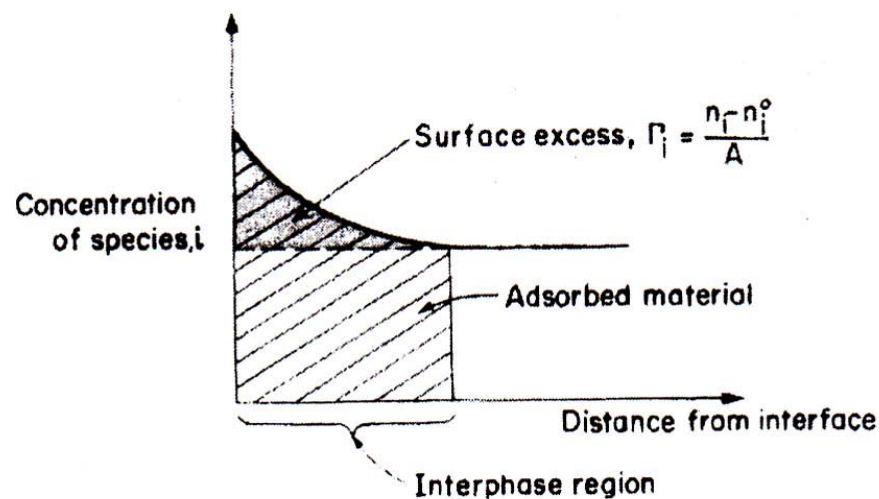
来自：Reddy Modern Electrochemistry

表面吸附量与surface excess（表面超量）的概念

❖ 表面吸附量指的整个斜线部分 $\frac{n_i}{A}$

表面超量指的是阴影部分 $\Gamma_i = \frac{n_i}{A} - \frac{n_i^0}{A}$

表面超量（通常就是剩余电荷量）是可测的，通常有两种方法。一种利用这个事实，即，超量近似等于吸附量，即， n_i^0 很小。可采用谱学方法测量；还有就是表面张力测量（严格的讲，应该叫界面张力）。精确地热力学关系给出了表面张力与表面超量的关系。固体表面的界面张力可以采用间接方法测量。

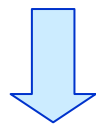


来自：Reddy Modern Electrochemistry

固体电极表面张力测定（间接）方法

施加一系列电压，测量电流随时间变化，即暂态方法。电极上的电荷利用下式计算

$$\int_{(q_M)_0}^{(q_M)_\theta} dq_M = \int_0^t Idt$$



$$\Delta q_M = \int_0^t Idt$$

此处有

$$\Delta q_M = (q_M)_\theta - (q_M)_0$$

吸附状态下时，电位为V时的电荷密度

无吸附时的表面电荷量

继续

施加一系列电压后，得到每个电压下的电荷密度，然后按照公式

$$q_M = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{comp}$$

积分得到

$$\gamma_\theta = -\int_{V_0}^{V_\theta} q_M dV + \gamma_0$$

该方程称为Lippman方程，热力学方法得到的，在这里我们直接用这个结果。热力学推导过程可参考：周仲柏，电极过程动力学基础教程，27页；更加详细的推导见Modern Electrochemistry by J O M Bockris et al, p854

电毛细曲线

❖ 近似于抛物线

按照Lippman方程，有

$$q_M = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial V}\right)_{comp}$$

按照微分电容方程有，

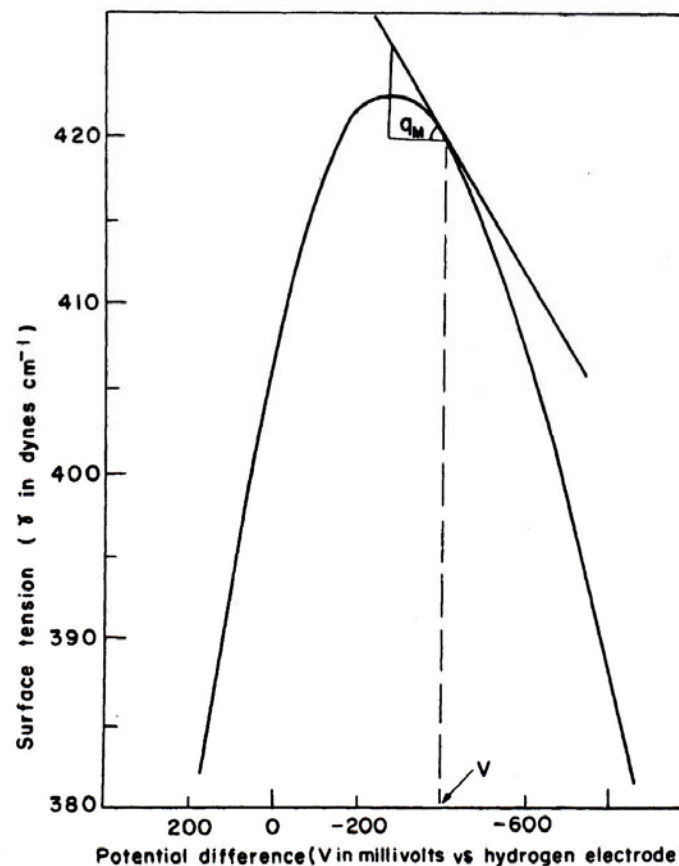
$$C_d = \frac{dq}{dV}$$

这两个公式结合，得到

$$C = -\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2}\right)_{comp}$$

积分，得到

$$\gamma = \gamma_{\max} - \frac{C}{2} \phi^2$$



Modern Electrochemistry by J O M Bockris

ϕ_0 : 电极电位的0点，表面张力最大时的电极电位，此时，电极表面不带任何过量电荷，称为零电荷电势，即PZC。

继续

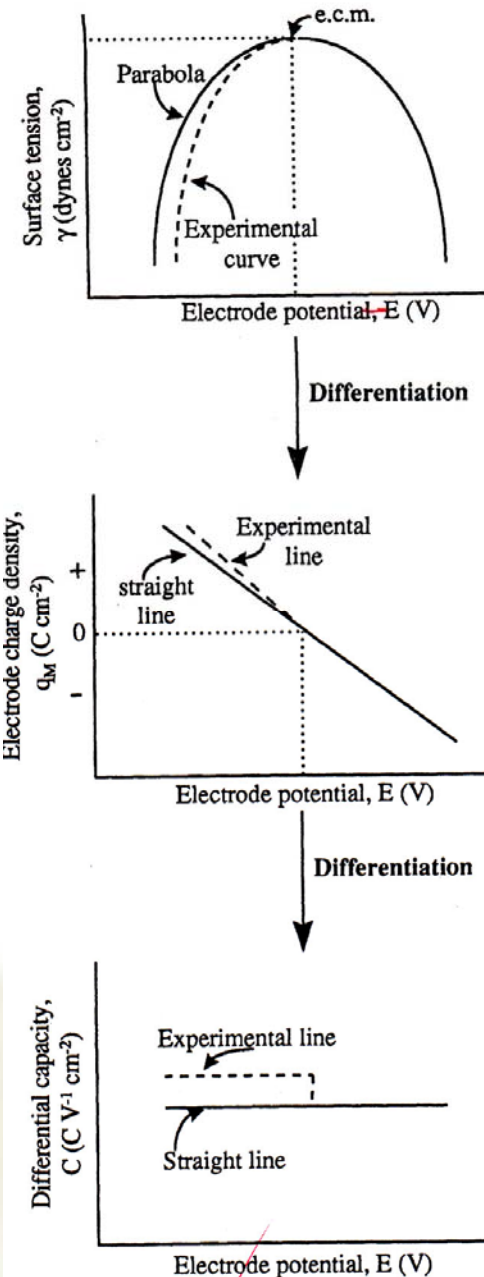
上页的****方程是个抛物线方程，是理想的。

❖ 图中电极电位大于PZC时，电极的电荷密度高于理论值，电容值也大于理论值

❖ 可能原因：

1) 带正电荷的表面吸引负离子，一般负离子体积大于正离子，负离子水化程度小于正离子，导致负离子接近电极表面程度大于正离子，即更加靠近电极表面；

2) 可能存在一定程度的特性吸附。



微分电容与积分电容概念

- ❖ 将电极/溶液界面看做一个电容器，当无穷小的电量 dq 加到这个电容器上以后，引起电势发生 $d\phi$ 的变化，微分电容就定义为

$$C_d = \frac{dq}{dV}$$

积分电容：将电容器充电后，充电消耗的电量与电势差的比值

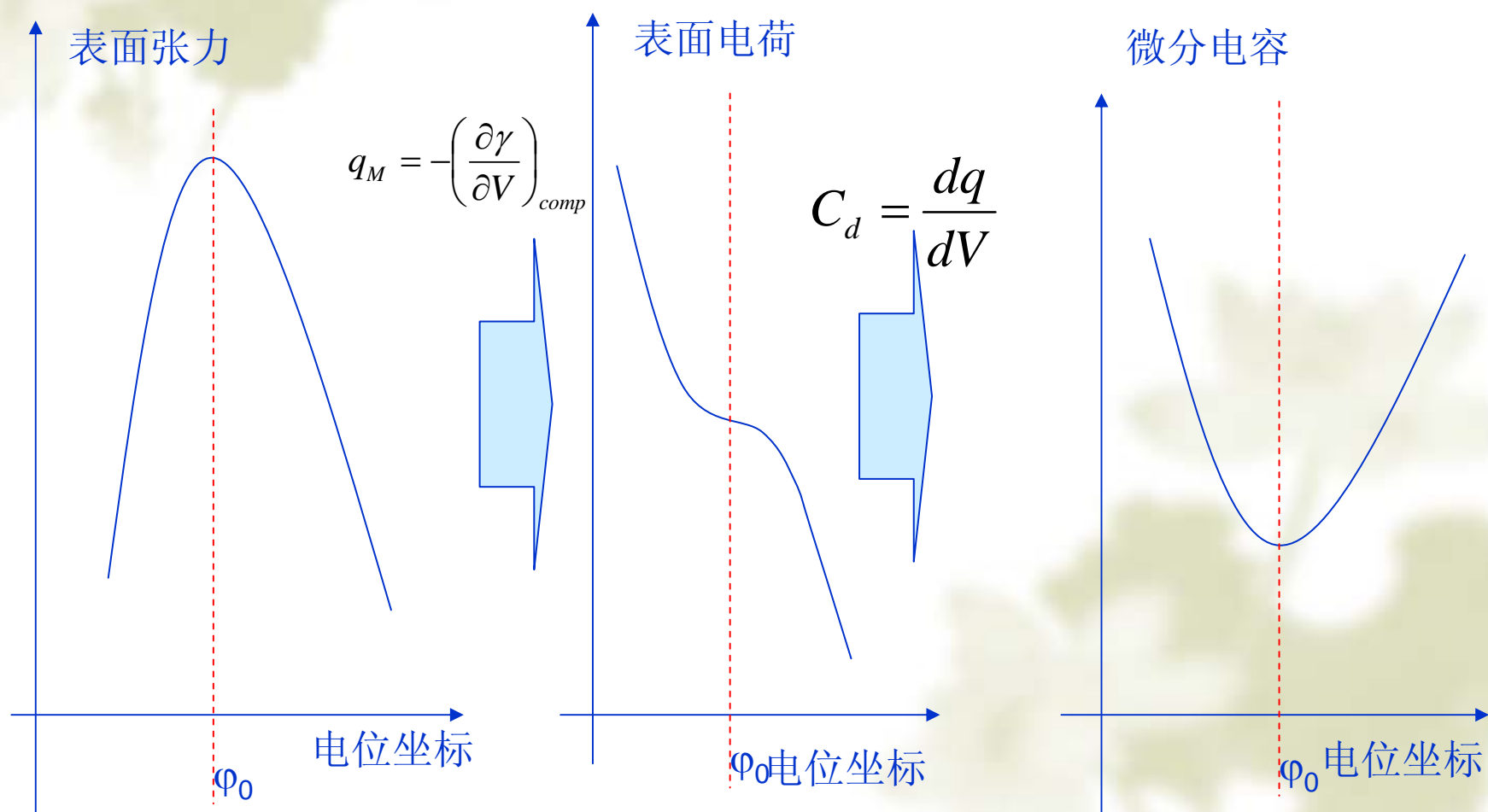
$$q = C_i \phi$$

积分电容与微分电容的差别

$$C_d = \frac{dq}{dV} = \frac{d(C_i \phi)}{d\phi} = C_i + \phi \frac{dC_i}{d\phi}$$

积分电容大小取决于充入的电量（或者说是电位）

电毛细曲线有什么用



假设满足Langmuir吸附，还可以进一步计算表面吸附量（指过量值）

表面覆盖度和表面吸附量

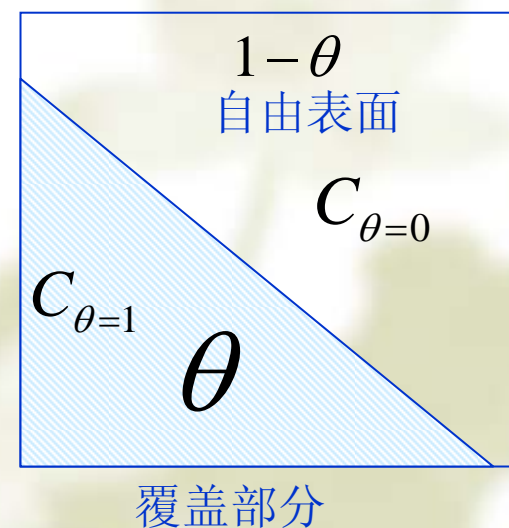
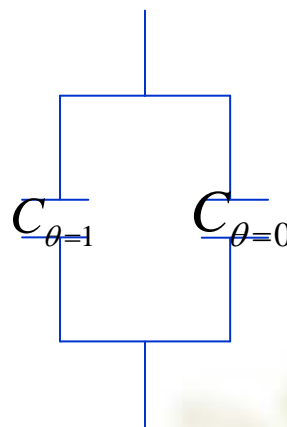
假设：满足Langmuir吸附，即，

- 1) 在界面的吸附排列方式与覆盖度无关；
- 2) 被吸附的部分和自由部分相互之间无关系；
- 3) 吸附分子之间无相互作用；
- 4) 吸附动力学、活化能与覆盖度无关；

进一步定义：未覆盖与完全覆盖的电容定义为 $C_{\theta=0}$ $C_{\theta=1}$

那么

$$C = C_{\theta=0}(1 - \theta) + C_{\theta=1}\theta$$



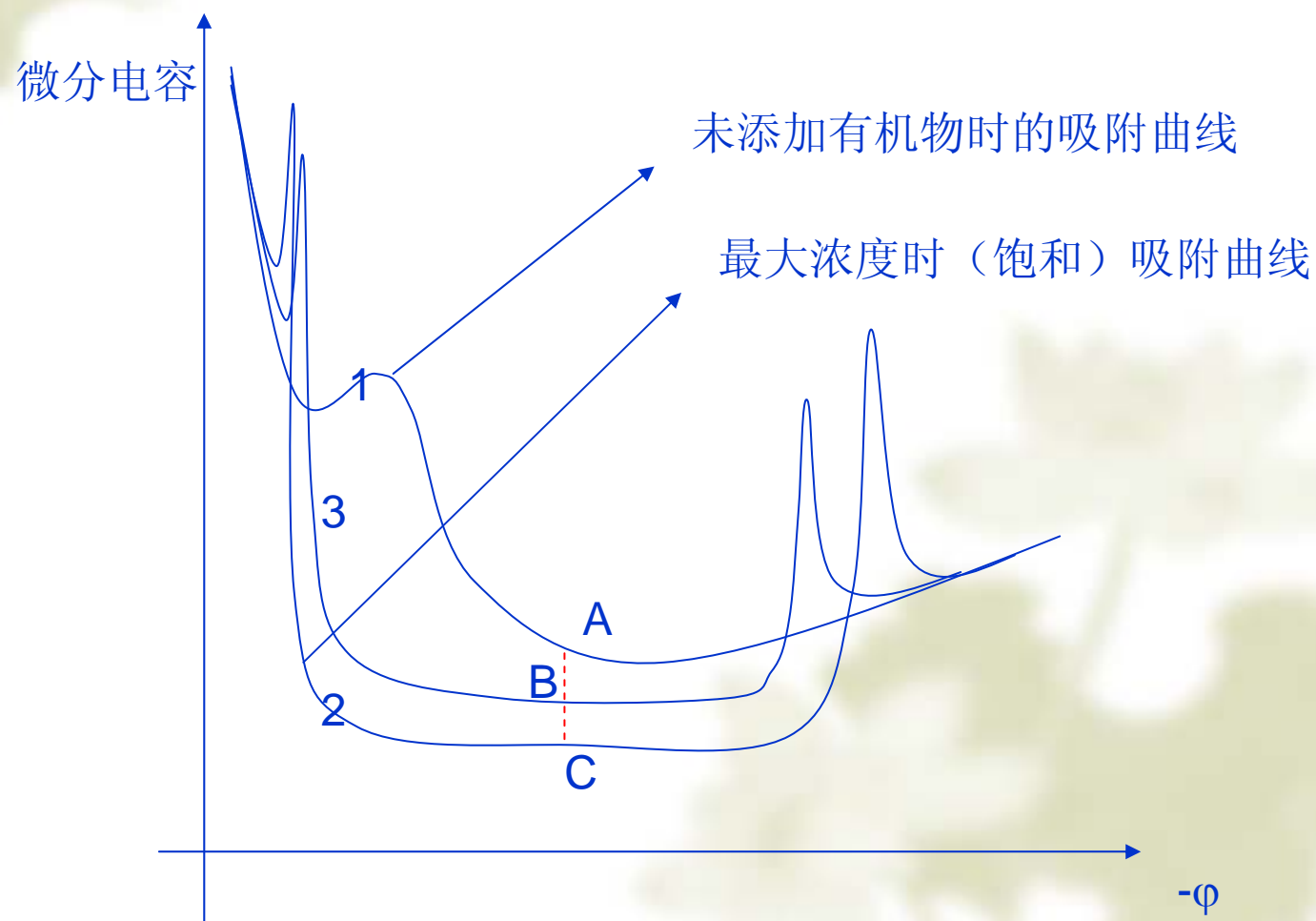
下页图中，如果曲线2代表饱和吸附，那么，曲线3对应的覆盖度就是

$$\theta = \frac{C_{\theta=0} - C}{C_{\theta=0} - C_{\theta=1}} = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}}$$

如果知道饱和吸附量，那么 $\Gamma = \theta \Gamma_{\theta=1}$

饱和吸附量，可用恒电位或者恒电流等电化学技术测量

典型的微分电容曲线



有机表面活性分子在电极/溶液界面吸附的一般性规律

- 1) 含有极性官能团的有机分子都可以在界面上吸附，在**PZC**附近，吸附行为类似于它们在溶液/空气界面的行为；
- 2) 碳氢链增大，表面活性增大；
- 3) 碳氢链数目增大，表面活性增大，如 $\text{NH}_3 < \text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N} < \text{R}_4\text{N}^+$ 。电极表面的吸附涉及界面上定向排布的水分子的移除。（分子中极性集团的作用是增大水中的溶解度，不明显影响吸附自由能，可能是由于极性基团与电极表面比较远；芳香族与杂环化合物与带正电的电极作用很强）；
- 4) 表面活性物质的吸附与电极电位有关。简单的脂肪族化合物在**PZC**附近吸附，范围大约1V，在整个吸附电位范围吸附结构变化不大。芳香族吸附，正电荷表面采取平卧，此时是 π 电子与电极表面作用；在负电荷表面采取垂直吸附。曾经有一种假设，即同种表面活性物质在不同金属电极上脱附电位与**PZC**的差值是恒定的，该假设忽略了表面活性物质与电极表面的相互作用是与表面性质有关的事实。

作业题

❖ 一个电容器，其电压-电量关系曲线如图所示

指出，a和b两点计算的微分电容相对大小；指出c、d和e三点计算出来的微分电容的相对大小，简单陈述为什么。
Lippman方程描述了什么关系，写出这个方程

微分电容与积分电容的差别是什么，如何定义的。

电毛细曲线有什么用途

利用表面张力随电压的变化计算微分电容的公式

利用微分电容曲线，如何计算覆盖度和表面吸附量

