

苏州大学物理学院（能源学院）2011级新能源材料与器件本科班《电极过程动力学基础》讲义

## 第八节 特性吸附

---

徐艳辉

苏州大学化学电源研究所

# 概念

---

- 在电极/溶液界面上，除了因表面剩余电荷引起的粒子静电吸附外，还会出现表面活性粒子的特性吸附-即使在PZC电位下也会存在，在电极表面和活性粒子之间出现了性质与强度类似于化学键的相互作用。
  - 它对电极反应动力学的影响：如果不参加反应，则通过改变电极表面态、界面层中的电势分布、跃迁距离和电极表面真实表面积来影响反应粒子界面浓度以及界面反应活化能；如果反应中的特性吸附粒子参与反应，直接影响分步骤的动力学参数。
-

## 汞电极在不同无机阴离子溶液中的电毛细曲线与微分电容曲线

---

- 1) 在负电位区域曲线趋于重合，表明界面结构基本相同；
  - 2) 正电位区域差别较大，阴离子吸附导致界面张力下降，PZC负移，微分电容数值增大。此时，界面结构与阴离子吸附相关。
  - 3) 汞电极上无机阴离子表面活性的顺序： $\text{HS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^-$
  - 4) 无机阴离子在不带电以及带少量负电荷的表面也可以吸附，表明除了异号电荷之间的吸引力外，还有特殊的作用。
- \* ) 精确测量表明，碱金属离子在表面上的吸附也不完全因为静电力，也存在微弱的表面活性。
-

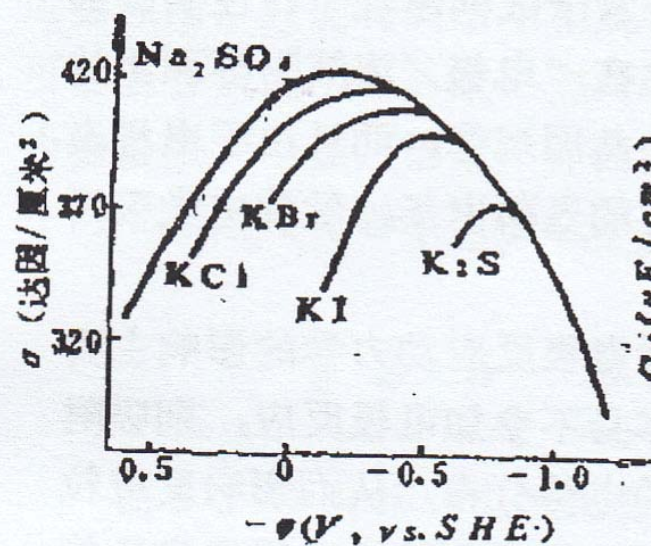


图 2-32 无机阴离子的吸附对电毛细曲线的影响（溶液浓度为  $0.1\text{mol/L}$ ，其中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为  $0.05\text{mol/L}$ ）

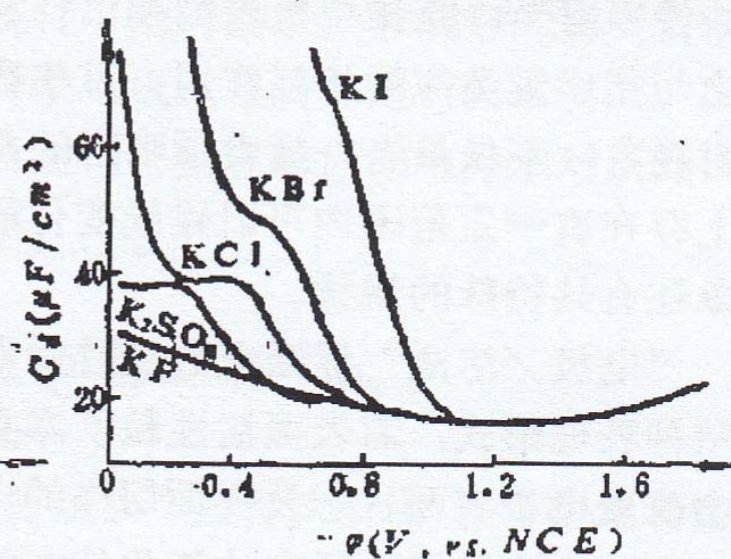
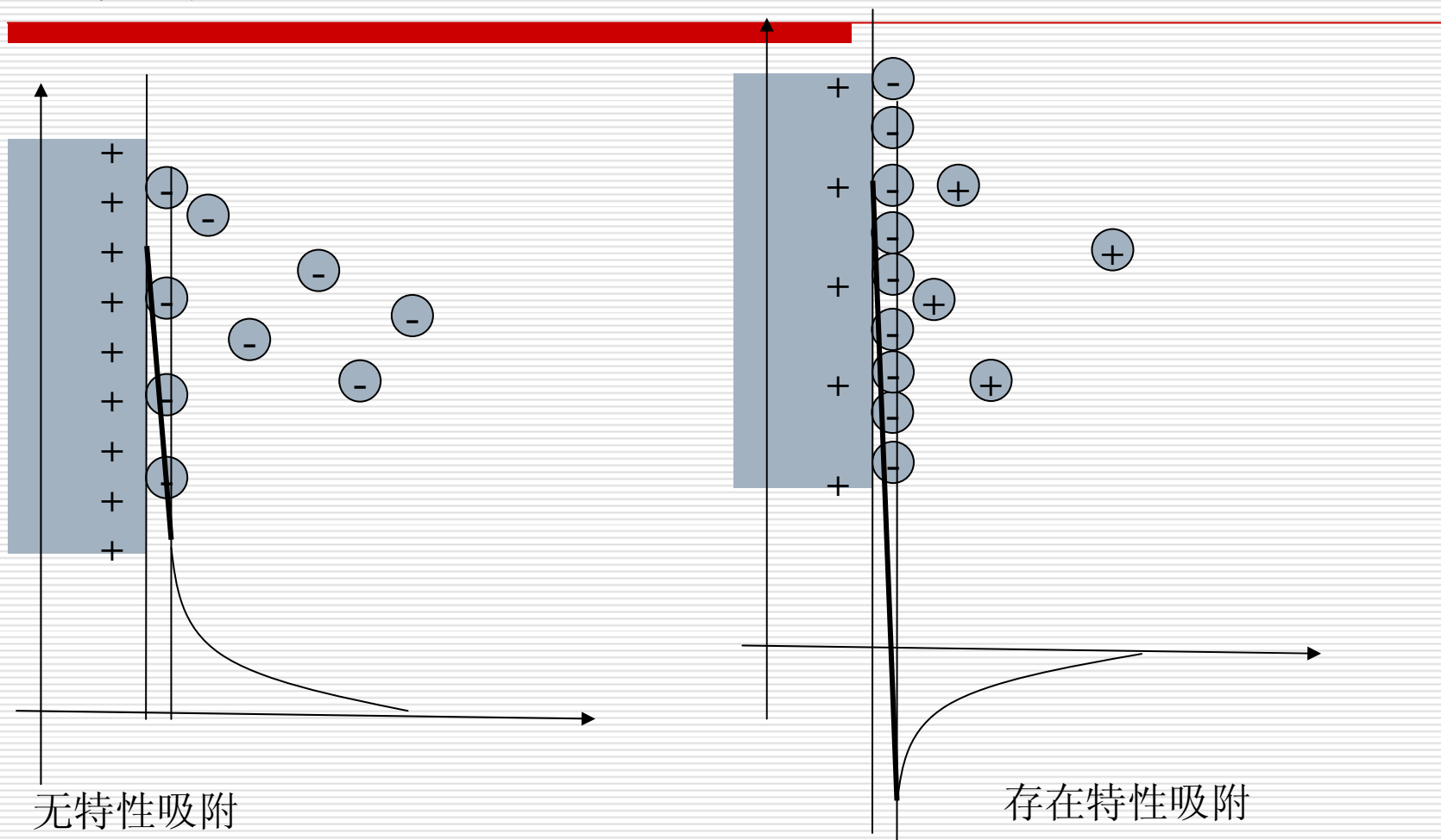


图 2-33 无机阴离子的吸附对微分电容曲线的影响（溶液浓度为  $0.1\text{mol/L}$ ，其中  $\text{K}_2\text{SO}_4$  为  $0.05\text{mol/L}$ ）

来自周仲柏的书

# 无机阴离子特性吸附引起的界面电势分布的变化



# 有机表面活性物质表面吸附对电毛细曲线、微分电容曲线的影响

- 1) PZC附近界面张力降低；表面活性分子浓度越大，降低越多，电位范围也越大。
- 2) PZC附近微分电容值降低。两端出现很高的电容峰。随着表面活性物质浓度增大，最后，PZC附近微分电容数值降到一个极限值。原因是介电常数小、体积大的有机分子取代电极表面上的体积小而介电常数比较大的偶极水分子缘故。
- 3) 两侧电容峰的出现原因。电位变化后表面活性分子发生吸附和脱附行为，引起的假电容。根据微分电容和积分电容的差别，二者相差一个  $\frac{dC_i}{d\phi}$ ，当发生表面活性分子的吸
- 脱附时， $\frac{dC_i}{d\phi}$  不是常数，可以达到很大的数值，从而引起微分电容曲线上出现峰值。



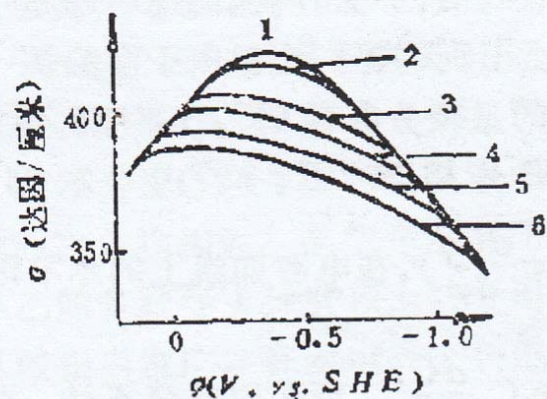


图 2-27 在含有不同浓度叔戊醇的 NaCl 溶液(1mol/L)中测得的汞电极的电毛细曲线。醇的浓度 (mol/L):  
1) 0; 2) 0.01; 3) 0.05;  
4) 0.1; 5) 0.2; 6) 0.4

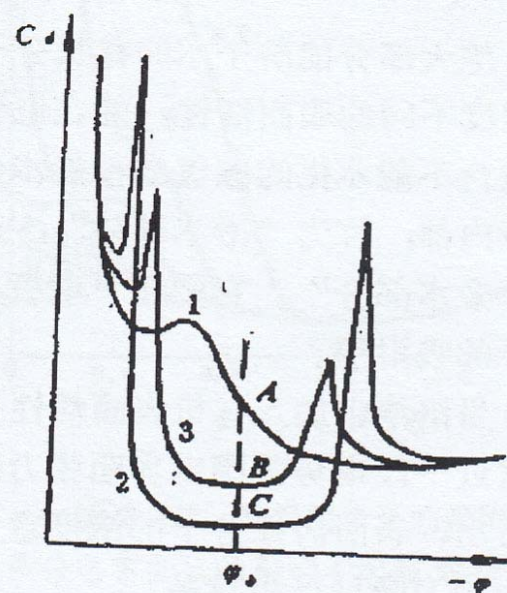


图 2-28 有机表面活性物质对微分电容曲线的影响  
1) 未加入活性物质; 2) 达到饱和覆盖; 3) 未达到饱和覆盖.

图出自周仲柏的书

## 作业题

---

- 上页图2-27中，无叔戊醇时的PZC数值大约是多少
- 叔戊醇的表面吸附使PZC向哪个方向移动
- 如何确定叔戊醇的吸附存在电位范围
- 能否利用直尺估算一下图2-28中曲线3对应的表面覆盖度？？？