

电化学基础 (III) —— 双电层模型及其发展

吴旭冉, 贾志军, 马洪运, 廖斯达, 王保国

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 双电层模型描述了电极与溶液相界面之间电荷层的结构, 是电极平衡和电极过程动力学在电化学过程中的具体表现, 是现代电化学的基础理论之一。双电层理论对现代电化学的推动作用主要体现在电化学分析方法与双电层电容器等领域。通过回顾双电层理论提出的科学背景和发展历程, 了解其发现问题、解决问题的思路, 对于深化电化学工程领域的探索与创新具有重要意义。

关键词: 双电层理论; 电化学; 数学模型; 电极过程动力学

doi: 10.3969/j.issn.2095-4239.2013.02.009

中图分类号: N 092

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2013) 02-152-05

Fundamentals of electrochemistry(III)——Electrical double layer model and its development

WU Xuran, JIA Zhijun, MA Hongyun, LIAO Sida, WANG Baoguo

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Electrical double layer model describes the structure of the charge layer between the electrical pole and electrolyte solution interface, it constitutes one of the fundamental theories for the modern electrochemistry. Electrical double layer indicates the equilibrium behavior of charge and electrode kinetics in an electrochemical process. Many today's technologies are based on this theory, including electrochemical analysis, double layer capacitor and so on. This article reviews the evolution of electrical double layer concept and related mathematical models, We hope the review would benefit the future development of modern electrochemistry.

Key words: electrical double layer; electrochemistry; mathematical model; kinetics of electrode process

1 双电层理论的科学背景

1.1 电动现象的发现

1807年, 俄国科学家 Reuss 将两根玻璃管插入潮湿的黏土里, 向玻璃管中加水, 并放入电极, 通

电后发现黏土颗粒向正极移动, 这种颗粒在电场中做定向移动的现象, Reuss 称之为电泳。与此相反, 若将黏土固定, 水会向负极移动, 该现象称为电渗^[1]。

1852年和1859年, 两位德国物理化学家 Wiedemann 和 Quincke 分别发现将液体压过多孔陶瓷片时, 在流动方向上会产生电势差, 即“流动电势”。1878年, 德国物理学家 Dorn 发现液体中的粒子发生沉降时, 也会发生上述现象, 称之为“沉降电势”^[2]。

总之, 当固相与液相之间发生相对运动时, 就会产生电运动, 这类现象统称为“电动现象”。

收稿日期: 2012-12-14。

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室 2011 年自主课题立项支持, 国家自然科学基金项目 (21076112, 21276134)。

第一作者: 吴旭冉 (1988—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为液流电池储能技术, E-mail: wuxuran_email@163.com; 通讯联系人: 王保国, 博士, 教授, 主要从事膜材料、储能科学与技术研究, E-mail: bgwang@tsinghua.edu.cn。

1.2 对电动现象的认识

电泳现象的发生，说明黏土颗粒是带电的。如果液体中没有受电场影响的电荷，那么电渗现象就不会出现。正是由于质点带有电荷，在沉降方向上才会产生电势差。与此相反，如果液体不带电，就无法解释流动电势^[3]。

上述事实表明：固、液两相表面带有电荷。带有电荷的固体表面必然吸引液体中电量相等、电性相反的电荷环绕在其周围，于是在固、液两相界面之间形成电量相等、电性相反的双电层。

2 双电层模型的提出与发展

固、液两相之间双电层的结构，给科学家们提出了新的问题，从 19 世纪末到 20 世纪中叶，相继提出若干种有关双电层的物理模型，模型发展经历了由简单到复杂，由粗糙到精确，由现象到本质的演化过程，对于深入理解双电层有着重要启示。

2.1 Helmholtz 模型

1879 年，Helmholtz 从当时已有的物理学概念出发，首先提出了双电层的平板电容器模型。如图 1 所示，正负离子整齐地排列于界面两侧，如同平板电容器中的电荷分布。两层之间的距离约等于离子半径，电势在双电层内呈直线下降^[4]。

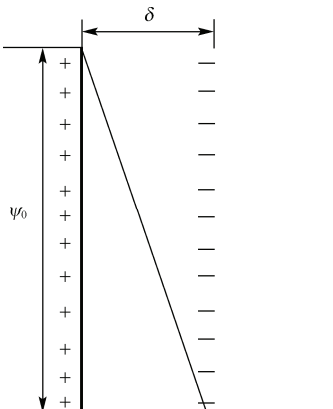


图 1 Helmholtz 平板电容器模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Helmholtz plate condenser model

结合平板电容器的相关理论，可以得到固体表面电势 ψ_0 与电荷密度 σ 的关系为

$$\psi_0 = \frac{\sigma\delta}{\epsilon} \quad (1)$$

式中， δ 为两层之间的距离； ϵ 为介电常数。

Helmholtz 模型虽然对早期电动现象的研究起

到了推动作用，但它有着无法克服的缺陷：①只考虑了反离子受到的静电力，而忽视了其自身的热运动；②不能解释带电颗粒的表面电势与颗粒运动时固液相之间电势差（ ζ 电势）的区别；③没有考虑带电粒子水化作用，明显不符合实际情形^[1]。

2.2 Gouy-Chapman 模型

1910 年和 1913 年，Gouy 和 Chapman 分别对 Helmholtz 模型进行修正，提出了扩散双电层模型，如图 2 所示。反离子既受到静电力的吸引，又进行着自身的热运动，当这两者达到平衡时，反离子呈扩散状态分布在溶液中^[4]。

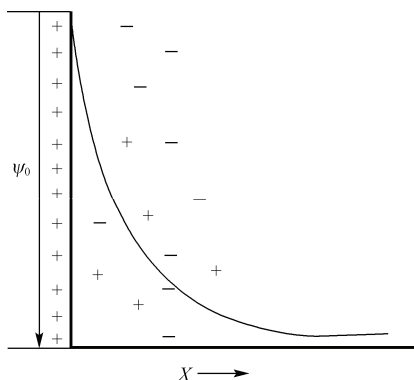


图 2 Gouy-Chapman 扩散双电层模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of Gouy-Chapman diffuse electrical double layer model

Gouy 和 Chapman 对该模型作出了若干假设^[5]：

- (1) 质点表面是无限大的平面，且电荷分布均匀；
- (2) 扩散离子是点电荷，其分布服从 Boltzmann 定律；
- (3) 溶液的介电常数处处相同。

由于正负离子在扩散层中服从 Boltzmann 分布，故有

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (2)$$

式中， n_i 为双电层电势为 ψ 处 i 离子的浓度， n_i^0 为溶液中 i 离子的浓度， k 为 Boltzmann 常数， z_i 为 i 离子的价电数。

在电势为 ψ 处体积电荷密度 ρ 为

$$\rho = \sum_i z_i e n_i \quad (3)$$

ρ 与 ψ 的关系可以用 Poisson 方程表达

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (4)$$

从而可以得到

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{e} \sum_i z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (5)$$

此即 Poisson-Boltzmann 方程, 在低电势情况下

$$\frac{z_i e \psi}{kT} \ll 1 \quad (6)$$

取一级近似

$$\exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right) \approx 1 - \frac{z_i e \psi}{kT} \quad (7)$$

于是 Poisson-Boltzmann 方程可写为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{e} \sum_i z_i e n_i^0 \left(1 - \frac{z_i e \psi}{kT}\right) \quad (8)$$

考虑到溶液呈电中性, 即

$$\sum_i z_i e n_i^0 = 0 \quad (9)$$

进一步化简 Poisson-Boltzmann 方程, 得到

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{e^2 \psi}{\varepsilon kT} \sum_i z_i^2 n_i^0 \quad (10)$$

令

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\varepsilon kT} \sum_i z_i^2 n_i^0\right)^{1/2} \quad (11)$$

则有

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (12)$$

当 $x=x_0$ 时, $\psi=\psi_0$; 当 $x=\infty$ 时, $\psi=0$, 积分得

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (13)$$

此即低电势下的 Gouy-Chapman 方程。由此可见, 电势 ψ 随着表面距离 x 的增大而呈指数关系下降^[5]。

Gouy-Chapman 模型虽然考虑了静电力与热运动的平衡, 但没有考虑固体表面 van der Waals 力的吸附作用, 这种作用足以克服热运动, 使离子比较牢固地吸附于固体表面, 与固体表面一起运动。在 Gouy-Chapman 模型的假设中, 固体颗粒作为没有体积的质点处理, 但事实上固体颗粒不仅具有体积, 而且还会形成水化离子^[5]。

2.3 Stern 模型^[5]

从上述分析出发, Stern 于 1924 年提出进一步的修正模型。Stern 将双电层分为牢固吸附于固体表面的 Stern 层和外扩散层, Stern 层内的电荷分布与 Helmholtz 模型相似, 电势从 ψ_0 直线下降到 ψ_s ; Stern 层外的电荷分布与 Gouy-Chapman 模型相似, 电势从 ψ_s 呈指数形式下降到 0, 如图 3 所示。

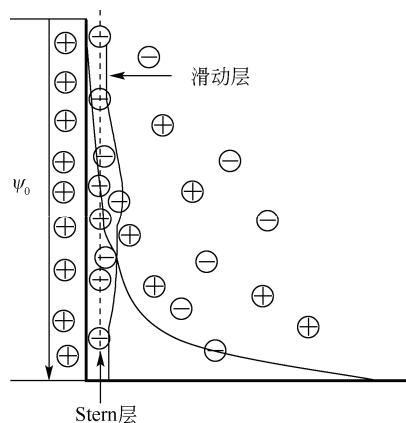


图 3 Stern 模型示意图

Fig. 3 Schematic diagram of Stern model

由于 Stern 层是由固体表面 van der Waals 力的吸附作用引起的, 所以可用 Langmuir 吸附等温式描述

$$\theta = \frac{ba_2}{ba_2 + 1} \quad (14)$$

式中, θ 为吸附表面的覆盖率; a_2 为吸附离子的活度; b 为吸附系数, 正比于 Boltzmann 因子。

Boltzmann 因子包括两部分, 一部分是 Stern 层内的电势能 $ze\psi_s$, 另一部分是吸附能 ϕ , 故

$$b = \exp\left(\frac{ze\psi_s + \phi}{kT}\right) \quad (15)$$

在 Stern 层中, 电势降 $\psi_0 - \psi_s$ 可表示为

$$\psi_0 - \psi_s = \frac{\sigma_s \delta}{\varepsilon_s} \quad (16)$$

式中, δ 为 Stern 层的厚度; σ_s 为 Stern 层的电荷密度; ε_s 为 Stern 层的介电常数。

若以 σ_s^0 表示饱和吸附时的电荷密度, 则

$$\theta = \frac{\sigma_s}{\sigma_s^0} \quad (17)$$

于是可得

$$\psi_0 - \psi_s = \frac{\sigma_s^0 \delta}{\varepsilon_s} \frac{ba_2}{ba_2 + 1} \quad (18)$$

由此可见, 在 Stern 层内电势随吸附离子活度的增大而升高。

当发生电动现象时, Stern 层随固体颗粒一起运动, 与扩散层产生相对滑动, Stern 层与扩散层之间的界面, 称为滑动面。滑动面与溶液本体之间的电势差, 称为 ζ 电势。 ζ 电势的大小反映固体颗粒的带电程度。 ζ 电势越高, 颗粒带电越多。当 $\zeta=0$ 时, 颗粒不带电, 因此不会发生电动现象^[4]。

Stern 模型给出 ζ 电势明确的物理意义, 合理

地解释了电动现象，使人们对双电层的结构有了更深入的认识^[4]。

2.4 Grahame 模型

1947年，Grahame 进一步发展了 Stern 的理论，将 Stern 层再分为内 Helmholtz 层（IHP）和外 Helmholtz 层（OHP）。其中内层由未水化的离子组成，紧紧吸附在质点表面，随质点一起运动，外层由一部分水化离子组成，相当于 Stern 模型中的滑动面^[6]，如图 4 所示。

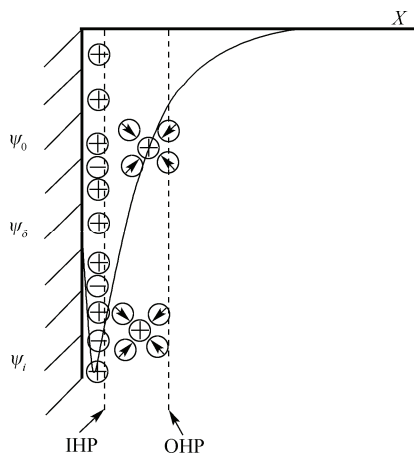


图 4 Grahame 模型示意图

Fig. 4 Schematic diagram of Grahame model

从质点表面到内 Helmholtz 层，电势呈直线下降，从内 Helmholtz 层一直到扩散层，电势呈指数关系下降^[6]。

Grahame 模型将吸附离子分为水化与未水化两种情况，实用性较强，应用较广，至今仍是双电层中比较完善的模型之一^[6]。

3 双电层理论的意义和影响

双电层理论是现代电化学的基础之一，建立起电极平衡与电极过程动力学的联系。电极反应速率受到电势差的强烈影响，在电极界面上，双电层厚度仅 0.1 nm，施加 0.1 V 的电压，就能够形成 1×10^9 V/m 的电场强度，可以极大提高反应速率^[7]。

双电层理论同时也是表面化学和胶体化学的重要理论基础。胶体稳定的 DLVO 理论，描述胶体聚沉规律的 Schulze-Hardy 规则都与双电层模型密不可分。

在电化学分析领域，利用双电层对电毛细现象的成功解释，以及由此发展起来的极谱法，均为该理论的具体应用。

4 双电层理论的应用

4.1 电毛细现象及其应用^[2-3]

1873年，法国化学家 Lippmann 发现，玻璃毛细管滴汞电极与电解质溶液接触面上的表面张力，先是随电极电压的下降而增大，而当电压降到一定程度时，表面张力出现极大值，若电压继续下降，则表面张力减小。根据 Stern 理论，当外加电压与固体表面电势的大小相等、方向相反时， $\zeta=0$ ，固体颗粒不带电，从而表面张力达到极大值；高于或低于固体表面电势都会使颗粒带电，使其表面张力随电压变化。

1903年，捷克科学家 Kucera 进一步通过测量汞滴质量来测定不同电压下的表面张力，其装置如图 5 所示。Heyrovsky 在此基础上解析电流-电压曲线关系，建立起电化学分析中常用的“极谱法”测定技术。

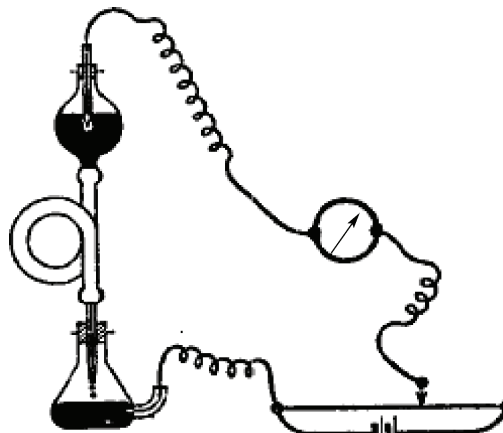


图 5 极谱法装置示意图^[3]

Fig. 5 Schematic diagram of polarography device^[3]

1935年，Heyrovsky 与 Ilkovic 导出了极谱基本方程式

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{I}{I_d - I} \quad (19)$$

式中， $E_{1/2}$ 为半波电势， I_d 为极限电流。

逐渐提高外加电压，测定滴汞电极相应的电流强度，得到电流-电压曲线。通过解析曲线中出现的不同特征波形和相应的半波电势，可以确定溶液中的离子种类和浓度。

4.2 双电层电容器

双电层电容器是介于电池和电容之间的一种新型储能器件，具有法拉级的电容量和电压记忆功

能,能瞬间提供大电流,工作温度宽、质量轻、寿命长^[7]。

双电层电容器的原理如图6所示,在电解液中插入两个电极,并加上一个小于分解电压的电压,这样,正负离子在电场作用下会迅速向两极移动,并形成致密的电荷层,这一结构类似于平板电容器,从而产生电容效应。由于双电层之间的距离比正常电容器要小得多,所以具有更高的电容量^[8]。

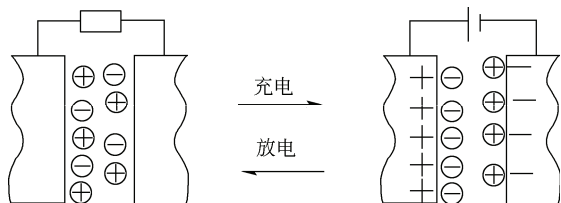


图6 双电层电容器的基本原理^[7]

Fig. 6 Fundamental principle of double layer capacitor^[7]

随着电极材料的改进和电解液的合理选择,双电层的性能逐步提高。作为一种具有诸多优势的储能系统,双电层电容器表现出广泛的应用前景。

4.3 ζ 电势的测量^[4]

当粒子半径较大,而双电层厚度较小时, ζ 电势与电泳速度 u 的关系可用 Smoluchowski 公式描述

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon E} \quad (20)$$

其中, η 为介质黏度, ε 为介电常数。

与此相反,当粒子半径较小,而双电层厚度较大时,则可用 Huckel 公式描述

$$\zeta = \frac{1.5\eta u}{\varepsilon E} \quad (21)$$

可见, ζ 电势与电泳速度 u 密切相关,通过测量电泳速度 u ,即可得到 ζ 电势的大小。

图7是测定电泳速度实验装置的示意图。以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶为例,实验时先在U形管中加入适量的NaCl溶液,再通过支管从NaCl溶液下面缓慢注入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶,使其与NaCl溶液之间有清晰的界面存在,通电后可以观察到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶向阴极移动。通过测量通电时间和胶体的移动距离,即可求出电泳速度,从而得到 ζ 电势。

5 结 语

纵观双电层理论不断修正的历程,可以归纳出清晰的发展脉络。从 Helmholtz 模型,到 Gouy-Chapman 模型,再到 Stern 和 Grahame 模型,体现了人们对双电层由简单到复杂,由粗糙到精

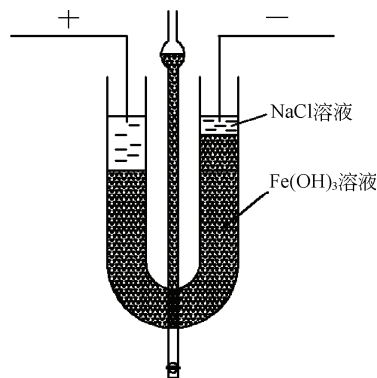


图7 电泳速度测定装置示意图

Fig. 7 Schematic diagram of electrophoretic measurement device

确,由现象到本质的认识过程。Stern 模型汲取了 Helmholtz 模型和 Gouy-Chapman 模型的合理成分,但又与它们有着本质上的区别,既继承又创新,呈现了新理论对旧理论,新事物对旧事物的“扬弃”。发现问题、解决问题,是科学创新的必由之路,通过回顾前人对这一理论不断深入的认识和不同角度的理解,对于指导未来电化学的研究具有重要的启示意义。

参 考 文 献

- [1] Zhou Zukang (周祖康), Gu Tiren (顾惕人), Ma Jiming (马季铭). Fundamentals of Colloid Chemistry (胶体化学基础) [M]. Beijing: Peking University Press, 1987: 239-240.
- [2] Zhao Kuanghua (赵匡华). Chemical General History (化学通史) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 309-311.
- [3] Wu Zhongda (吴仲达), Zhu Yaobin (朱耀斌), Wu Wanwei (吴万伟). Theoretical Electrochemistry (理论电化学) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1982: 241-242, 407-411.
- [4] Tianjin University Physical Chemistry Teaching and Research Section (天津大学物理化学教研室编). Physical Chemistry (物理化学) (下册) [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 311, 312-313, 313-315.
- [5] Zhang Lijuan (章莉娟), Zheng Zhong (郑忠). Colloid and Surface Chemistry (胶体与表面化学) [M]. Beijing: South China University of Technology Press, 2006: 67.
- [6] <http://www.doc88.com/p-299945669743.html>.
- [7] Hu Ying (胡英). Physical Chemistry (物理化学) (下册) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1999: 231-232.
- [8] Mei Bin (梅滨). Research progress and development of electronic double layer capacitors [J]. Carbon (碳素), 2003 (2): 32-35.
- [9] Wang Songyu (王松宇), Wang Guojing (王国庆). Electric double-layer capacitor and its application [J]. International Electronic Elements (国外电子元器件), 2001 (6): 11-14.
- [10] Zhang Dandan (张丹丹), Yao Zonggan (姚宗干). Electric double-layer capacitor [J]. High Voltage Engineering (高电压技术), 1999, 25 (4): 69-71.