固/液界面相法拉第过程和非法拉第过程的 理论解析

冯康露1*,高 翔2*,马厚义3#

¹山东大学,化学与化工学院,实验教学中心,山东 济南 ²齐鲁工业大学(山东省科学院),化学与化工学院,化学系,山东 济南 ³山东大学,化学与化工学院,电化学研究中心,山东 济南

收稿日期: 2025年3月7日; 录用日期: 2025年3月31日; 发布日期: 2025年4月9日

摘要

准确理解固/液界面相中所发生的电化学现象的本质对正确把握界面区的储能和电荷传递行为至关重要。 本文从多相体系的热力学基本公式出发,推导出了带电界面相Gibbs自由能的通用型表达式,并依据该公 式探讨了理想不可极化电极体系、理想可极化电极体系的不同电化学行为。此外,还估算了离子双电层 中剩余电荷的覆盖度,阐述了界面相的电容、电阻行为在伏安曲线中的表现形式。上述研究工作有助于 帮助电化学研究者从理论深层了解和掌握不同条件下带电界面相的电化学特征。

关键词

带电界面相,完全不可极化,完全可极化

Theoretical Analysis for Faradaic and Non-Faradaic Processes at Solid/Liquid Interface

Kanglu Feng1*, Xiang Gao2*, Houyi Ma3#

¹Experimental Teaching Center, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan Shandong

²Departemt of Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan Shandong

³Electrochemical Research Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan Shandong

*共同第一作者。 #通讯作者。 Received: Mar. 7th, 2025; accepted: Mar. 31st, 2025; published: Apr. 9th, 2025

Abstract

Having a good understanding of inherent property of electrochemical phenomena taking place at solid-liquid interphases plays a crucial role in grasping the essence of energy storage and charge transfer. Herein the general expression of Gibbs free energy of interfacial phases was derived based on the basic thermodynamic equations of multiphase systems, by means of which the electrochemical behavior and characteristics of the ideally non-polarizable and polarizable electrode systems were interpreted. Meanwhile, the coverage of residual charge in electric double layer and the representations of capacitive and resistive behavior in voltammetric curves were also presented. The present theoretical analyses are very helpful for the researchers in the field of electrochemistry to understand the electrochemical characteristics at a charged interface under different conditions.

Keywords

Charged Phase Interface, Complete Non-Polarization, Complete Polarization

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u>

CC O Open Access

1. 研究带电界面的电化学行为的意义

电化学反应通常是在固体/溶液界面发生的,这个带电的界面相由分别包含自由电子(金属相)和离子 (溶液相)的两个体相表面区所组成,如图1所示。上述两种自由带电组分可在表面区域富集或者耗尽,使 得表面区产生净电荷(可减小到零),但是整个界面相须满足电中性条件[1][2]。在电化学研究中经常提及 两种极端情况:带电界面相的完全不可极化(nonpolarizable)和完全可极化(polarizable)行为[2][3]。需注意, 在大多数情况下,界面相在一定程度上显示出可极化性,这就意味着由外电路流向金属/溶液界面的





电荷可以以两种方式参与不同的电极过程[4]:1) 电荷穿越界面并在界面参与电化学反应,此时界面电荷 密度不发生变化,能斯特方程、法拉第电解定律均可适用;2) 电荷不越过界面而将电能储存在界面区域, 从而导致界面的电荷密度发生变化,此时检测到的电流与氧化还原反应无关,而与界面相的充放电过程 有关,属非法拉第电流。由于充放电过程伴随着界面带电容量的变化,故又称作电容电流。因此,将电 化学学科定义为研究带电界面上所发生现象的科学更为合理。

笔者在多年的电化学研究中注意到,许多青年学者对某些基本的界面电化学行为充满疑惑,例如, 1) 法拉第电流和非法拉第电流是如何产生的?二者之间有何不同的表现形式?2) 电池反应自由能与电 池电动势之间的热力学关系式(Δ_rG_m = -zFE)是如何推导出来的?3) 电毛细曲线和微分电容曲线的研究 究竟有什么重要意义?4) 在循环伏安曲线中如何才能分辨出非法拉第电流(电容电流)和法拉第电流(氧 化还原电流)的贡献?汇集上述疑难问题,笔者从多相体系自由能的基本热力学公式出发,对带电界面相 的不可极化(unpolarizable)与可极化(polarizable)行为下的界面现象进行了理论分析,确定了通常情况下(固 体/溶液)相界面的等效电路,并以此阐释了法拉第电流和非法拉第电流在伏安曲线中的表现形式。

2. 带电界面相电化学行为的特征

金属/溶液界面的双电层区域可视作由金属、溶液两个体相的表面区所构成的界面相。对于含有多 相、多组分的复杂界面区,不仅存在能量转换问题而且涉及能量储存及其相关的表面功问题。参照组 成可变的多相(π 个相)、多组分(k 个组分)体系的热力学方程,界面相自由能变化的热力学公式可表示为 [5]:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \left(\mu_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha} + z_{i}F\varphi^{\alpha} dn_{i}^{\alpha} \right)$$
(1)

式中多组分加和项中的 $\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + z_i F \varphi^{\alpha} dn_i^{\alpha}$ 表示在恒定温度、压力的条件下,将 dn_i的 i 荷电粒子移入内电 位为 φ 的 α 相中所引起的 Gibbs 函数的变化。加和项($\sum_{i=1}^{k} (\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + z_i F \varphi^{\alpha} dn_i^{\alpha})$)可认为由两部分组成:一 部分是各粒子与 α 相间发生作用所引起的化学功之和;另一部分则为各荷电粒子进入 α 相内所需做的静 电功之和。

考虑到化学位、内电位和电化学位三者之间的内在联系,对于α相中的i荷电粒子,

$$\mu_{i}^{\alpha} + z_{i}F\phi^{\alpha} = \overline{\mu}_{i}^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_{i}^{\alpha}}\right)_{T,p,n_{j\neq i}}$$
(2)

由此,界面相 Gibbs 自由能公式可表示成更为常见的通式:

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \overline{\mu}_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha}$$
(3)

以(3)式为基础,很容易推导出不同条件下固/液界面电极过程的某些重要特性。

2.1. 理想不极化电极体系

在电极/溶液界面区不发生任何极化的极端情况下,固相表面区和液相表面区的电荷密度始终保持不变,因此无须考虑表面功的问题(此时(3)式中γdA项为0)。进而,当温度、压力同时固定时,固/液界面相间电荷转移所引起的 Gibbs 自由能的改变可表示为:

$$dG = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \overline{\mu}_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha}$$

$$\tag{4}$$

此时, $\sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \overline{\mu}_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha}$ 即为电极体系对外所做的电功($-\delta W_{r}'$, 非体积功)。当一个电极反应达到平衡 状态时, 由公式(4)得到 dG = 0, 也亦

$$\sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \overline{\mu}_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha} = 0$$
⁽⁵⁾

该公式即为判断一个电化学反应是否达到平衡的理论依据。

现以一个只涉及金属 M(m 相)/电解液(L 相)之间的简单可逆电极反应为例加以说明,

$$\mathbf{M}^{z+}(\mathbf{L}) + z\mathbf{e}^{-}(\mathbf{m}) \Leftrightarrow \mathbf{M}(\mathbf{m}) \tag{6}$$

方程(6)中的 M 代表固相 m 的电中性金属原子,故无须考虑电功的问题,但 m 相中参与反应的电子 e⁻则必须同时考虑化学功和电功二者的贡献。同样,溶液(L)相中的荷电离子 M²⁺ 也必须考虑化学功和电 功的贡献。当电极反应处于平衡状态时, $\overline{\mu}_{M}^{m} = \overline{\mu}_{M^{2+}}^{L} + z\overline{\mu}_{e}^{m}$ 或者 $\mu_{M}^{m} = \mu_{M^{2+}}^{L} + zF \varphi^{L} + z \left(\mu_{e}^{m} - F \varphi^{m}\right)$,由此可 得到 M/M²⁺相间电位差的关系式:

$$\Delta_{\rm L}^{\rm m} \varphi = \varphi^{\rm m} - \varphi^{\rm L} = \frac{\mu_{\rm M^{z+}}^{\rm L} - \mu_{\rm M}^{\rm m} + z\mu_{\rm e}^{\rm m}}{zF}$$
(7)

可见,当固相中 M 与液相中 M^{z+}之间的反应达到平衡时,在固(m)/液(L)界面间会自发地产生一个相间内电位差,其值只与 M、M^{z+}的化学位及电子的化学位有关,而与其他因素无关。*zF*Δ^m_Lφ 即为电荷穿越固/液界面所需之电功。

更进一步,对于两种不同的金属 I、II 与同一电解液 L 构成一个可逆电池(如 Ni-Gd 电池) (如图 2)而言,电极 I、II 之间的电位差 $V_{II}^{I} = -\frac{\overline{\mu}_{e}^{I} - \overline{\mu}_{e}^{II}}{e}$ 是由电子在电池两终端相间的定向移动所引起的,此值可视为该电池的电动势 *E*。



Figure 2. Schematic diagram for a reversible cell composed of two different metal electrodes that are immersed in the same electrolyte solution

图 2. 由两种不同的金属与同一电解液构成的一个可逆电池的示意图

假设溶液相(L)是均匀的,且已设法消除了液接电位,又因电极 I 和 II 与溶液的界面相内电位差都涉及电子化学位项,在测量电池的电动势时可以相互抵消,则 V^I项由包括"电极 I/溶液"、"电极 II/溶液"、 "电极 II/电极 I"在内的三个内电位差之和组成:

$$V_{\rm II}^{\rm I} = \left(\varphi^{\rm I} - \varphi^{\rm L}\right) + \left(\varphi^{\rm L} - \varphi^{\rm II}\right) - \Delta_{\rm II}^{\rm I}\varphi = \Delta_{\rm L}^{\rm I}\varphi + \Delta_{\rm II}^{\rm L}\varphi + \Delta_{\rm I}^{\rm II}\varphi \tag{8}$$

其中 $\Delta_{I}^{II} \varphi = \frac{\mu_{e}^{II} - \mu_{e}^{I}}{e}$ 项只涉及电子在金属 I、II 相界面间的转移,无化学反应发生。倘若 I、II 之间有无限 小的电流流向外电路时,则电压 V_{II}^{II} 的变化(dV_{II}^{II})等同于电池电动势 *E* 的变化(dE),此时系统自由能的降低 等于其对外界环境所做的最大电功 W_{r}' ,即 $-(\Delta_{r}G)_{T,p} = W_{r}' = zFE$,*z*为电池反应所涉及的电子转移数目 [6]。

通过以上分析可知,越过可逆电池的两终端相间的电位差V_n^I (实际是电动势 E)而做电功的荷电粒子 是电子,但是促使电子连续不断流动而形成电流的动力不在于电位差本身,而源于电池两电极上所发生 的电化学反应。离子导体无法独立地完成导电任务,但两电极间的场强引发了溶液中离子的定向移动。 为了使电流持续不断地通过离子导体,两类导体界面间必须伴有得失电子的电化学反应发生。

2.2. 理想极化电极体系

相反,对于完全可极化(polarizable)的固/液界面相,外加电压(或电流)只会导致两相表面区的电荷密度发生变化,但不会对该系统做电功。此时,必须充分考虑表面功(γ dA)的贡献。若将"电极/溶液"界面的双电层视为一种特殊的界面吸附区域,那么该区域的 Gibbs 自由能的变化完全遵循公式(3),但是该式中的 $\sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \overline{\mu}_{i}^{\alpha} dn_{i}^{\alpha} \neq 0$ 。

由公式(3)可导出相应状态下的 Gibbs-Dühem 方程[7]

$$SdT - Vdp + Ad\gamma + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} n_i^{\alpha} d\overline{\mu}_i^{\alpha} = 0$$
(9)

那么,在恒温、恒压条件下,上式可被进一步简化为:

$$Ad\gamma + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} n_i^{\alpha} d\overline{\mu}_i^{\alpha} = 0$$
⁽¹⁰⁾

公式(10)可转化为更为常见的以溶液一侧的表面过剩量来表述的形式:

$$d\gamma + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \Gamma_{i}^{\alpha} d\overline{\mu}_{i}^{\alpha} = 0$$
(11-1)

或者

$$-d\gamma = \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^{k} \Gamma_{i}^{\alpha} d\overline{\mu}_{i}^{\alpha}$$
(11-2)

以上两式中的 $\Gamma_{i}^{\alpha} = \frac{n_{i}^{\alpha}}{A}$ 为溶液相(α 相)中 i 物种的相对表面过剩量, A 为界面的面积, γ 为金属/溶液 界面张力或比表面能。

如果金属/溶液两相间参与反应的电化学活性粒子是金属 M 上的电子 e⁻和溶液 L 相中的带电离子,那么根据公式 $\mu_i^{\alpha} + z_i F \varphi^{\alpha} = \overline{\mu}_i^{\alpha}$,界面张力的变化可表示为[8]:

$$-d\gamma = \Sigma \Gamma_{i} d\mu_{i} + \Gamma_{e} z_{e} d\phi^{M} + \Sigma \Gamma_{j} z_{i} F d\phi^{L}$$
(12)

该式中 φ^M、 φ^L 分别表示金属 M、溶液 L 相的内电位,注脚 e 和 j 分别表示 M 中的电子与溶液中的 离子,注脚 i 则包括了两相中卷入反应中的所有的带电和不带电的粒子物种。

现以 q^{M} 和 q^{L} 分别表示单位界面的金属相表面区和溶液相表面区所带的电荷量,则 $q^{M} = \Gamma_{e} z_{e} F$, $q^{L} = \sum \Gamma_{i} z_{i} F$ 。同时考虑到整个界面相的电中性条件,则 $q^{M} = -q^{L}$ 。这样,

$$-d\gamma = \sum \Gamma_{i} d\mu_{i} + q^{M} d(\varphi^{M} - \varphi^{L}) = \sum \Gamma_{i} d\mu_{i} + q^{M} d\varphi$$
(13)

这就是理想极化电极的热力学方程式。

当溶液相的组成不变时 $(d\mu = 0)$,上式可简化为 $-d\gamma = q^{M}d\varphi$,由此得到

$$q^{\rm M} = -\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\varphi}\right)_{T,P,\mu_{\rm i}} \tag{14}$$

此即为描述电极电位、界面张力及电极之单位面积电荷三者之间关系的 Lippmann 方程。根据该方程,可以从电毛细管曲线上任意一点切线的斜率求得该电位下的金属电极表面的剩余电荷密度(*q*^M)。

对于理想的极化电极,电极与溶液界面区的剩余电荷是可以随意改变的,因而界面区的电位差可以 任意调制,但需注意的是,此种情况下并不存在穿过界面区的定向电流流动,剩余电荷所引起的电流为 非法拉第电流(或界面充电电流)。缘此可将电极/溶液界面视作一个可储存电荷的静电电容器。由此, 界面相的微分电容为 $C_d = \frac{dq}{d\varphi}$,再结合电毛细曲线方程式,可得到

$$C_{\rm d} = \frac{{\rm d}q^{\rm M}}{{\rm d}\varphi} = -\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \varphi^2}\right)_{T,p,q_{\rm f}}$$
(15)

(14)、(15)两式是电毛细曲线法和微分电容曲线法的理论根基。

以液体 Hg 电极为例,液体 Hg 与电解液之间存在着表面张力,张力的存在有力图缩小两相界面之面 积的趋势。但 Hg 电极表面出现剩余电荷时(无论正负),同性电荷之间的排斥作用却呈现出使界面面积增 大的趋势。单位面积剩余电荷量越大,界面张力就越小;只有当剩余电荷(q^M=0)为零时,界面张力才会 达到最大值。这就引出一个重要的物理量:零电荷电位(*q*₂),它与电毛细曲线上*y*最大值和微分电容曲线 上的 *C*_d最小值相对应。

根据电毛细现象和微分电容曲线,可以比较清晰地解释电极电位对电极表面某些特性的影响,比如 溶液对电极表面的润湿能力、电极上气泡的附着情况、溶液中电极与涂料之间的粘合能力等,进而可通 过调节电极电位和引入适当的界面活性物质人为地控制这类界面的性质。

2.3. 双电层中剩余电荷的覆盖度的估算

在金属(M)/溶液(L)界面形成离子双电层时,电极表面上只会存在少量的剩余电荷。这里粗略地进行 一下估算,近似地取双电层电容值 $C_{dl} = 20 \,\mu\text{F/cm}^2$,又假定离子双层的电位差($\Delta \phi_L^M = 1.0 \,\text{V}$),则电极表 面的剩余电荷密度近似为 $q^M = 0.2 \,\text{C/m}^2$ 。已知电子的电荷 $e = 1.602 \times 10^{-19} \,\text{C}$,假设电极表面带负电,那 么为了形成 1 V 的电位差,每平方米的表面应保持的多余的电子数为 $\frac{2 \times 10^{-1}}{1.602 \times 10^{-19}} \approx 10^{18}$ 。

下面以金表面为例简单估算一下电极表面上每单位面积的原子数。为方便起见,将金(Au)表面近似 看作是由其半径 r≈1.44×10⁻¹⁰ m 的圆球排列成的表面,为了弥补各原子排列之间的空隙,再将圆球的面 积再粗略地乘以系数 1.25。由此可推算出每平方米表面容纳的原子数为: 125。由此可推算出每平方米表面容纳的原子数为: 10¹⁹ ≈ 10¹⁹ ≈

这样,若把金表面单位面积的原子数与其表面上多余的电子数进行对比,初步判断出金电极上只有 ~10%的原子具有剩余电荷,即剩余电荷的覆盖度只有 0.1 左右。

双电层中剩余电荷量尽管不多,但它对电极反应却有非常显著的影响。假定固/液界面的电位差为 1.0 V,相界面上两层电荷间距离的数量级为 10⁻¹⁰ m,则双电层间的电场强度可到达 1.0 10⁻¹⁰ = 10¹⁰ V/m,此估 算值比教科书中给出的 10⁸~10⁹ V/m 的数值高出 1~2 个数量级[9]。如此大的电场强度,既可以使一些在 其他条件下本来不能发生的化学反应得以顺利进行,又可使电极过程的速度发生极大的改变。所以说, 电极反应的电催化特性与双电层间的场强有着极其密切的关系。

通常条件下,电极/溶液的界面相兼有电阻和电容的行为,因此可把界面相看做是一个漏电的电容器, 其等效电路由电容与电阻元件并联而成[4]。在完全可极化的极端条件下,电化学反应的阻力非常大(*R*→∞), 则外电路电流全部用于双电层的充电,电位随电流连续变化;而在完全不可极化的极端条件下,电化学 反应阻力趋于零(*R*→0),则电流全部漏过界面,双电层电位差维持不变。

2.4. 电容和电阻行为在伏安曲线中的展示

循环伏安法是最常用的电化学测试方法之一,由于电位随时间的连续变化,与界面电荷转移相关的 法拉第电流以及与双电层充电相关的非法拉第电流往往同时出现在伏安曲线上。现以一个电化学反应控 制的简单电极反应为例进行阐释。考虑到电化学测量时参比电极(RE)与工作电极(WE)之间存在溶液电阻 (*R*_s),在电极/溶液界面相发生的上述电极反应可用图 3 所述的等效电路来描述。图中 *R*_s代表溶液电阻, *C*_d为双电层电容,*R*_t为电荷传递电阻(或电化学反应电阻)。假定流过电极的电流为*i*,施加在工作电极上的电位为*φ*,则电极体系的常微分方程确定如下:

$$\frac{\varphi - iR_{\rm s}}{R_{\rm t}} + C_{\rm d} \frac{\rm d}{{\rm d}t} (\varphi - iR_{\rm s}) = i$$
(16)

将方程(16)中涉及电流和电位各项进行归类整理后得到:

$$C_{\rm d} \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}t} + \frac{\varphi}{R_{\rm t}} = R_{\rm s} C_{\rm d} \frac{\mathrm{d}i}{\mathrm{d}t} + \left(1 + \frac{R_{\rm s}}{R_{\rm t}}\right)i \tag{17}$$

由于 i、 φ 均为时间 t的函数,无法直接求解,故对方程(17)进行 Laplace 变换,得到上述电极过程的 象函数关系式:

$$C_{\rm d} s \overline{\varphi}(s) - C_{\rm d} \varphi(0) + \frac{\overline{\varphi}(s)}{R_{\rm t}} = R_{\rm s} C_{\rm d} s \overline{i}(s) - R_{\rm s} C_{\rm d} i(0) + \left(1 + \frac{R_{\rm s}}{R_{\rm t}}\right) \overline{i}(s)$$
(18)

再结合初始条件 $\varphi(0)$ 和 i(0), 就可以借助 Laplace 逆变换由 i(t)计算出 $\varphi(t)$, 或者由 $\varphi(t)$ 算出 i(t)。



Figure 3. Equivalent circuit of a simple Faradaic electrode process under electrochemical reaction control 图 3. 一个电化学反应控制下的简单电极反应的等效电路

为方便起见,以单程电位扫描为例,假定初始条件为:i(0) = 0, $\varphi(0) = 0$, $\varphi(t) = \lambda t$,其中 λ 为电位的扫描速率。将给定的初始值代入基本关系式(18)后解得:

$$\overline{i}(s) = \frac{\lambda}{R_s} \frac{1}{s\left(s + \frac{1}{R_{//}C_d}\right)} + \frac{\lambda}{R_s R_t C_d} \frac{1}{s^2 \left(s + \frac{1}{R_{//}C_d}\right)}$$
(19)

式中 $R_{\mu} = R_t R_s / (R_t + R_s)$ 。再经Laplace 逆变换后得到:

$$i(t) = \frac{\lambda t}{R_{\rm t} + R_{\rm s}} + \lambda C_{\rm d} \left(\frac{R_{\rm t}}{R_{\rm t} + R_{\rm s}}\right)^2 \left(1 - e^{-t/R_{\rm f}/C_{\rm d}}\right)$$
(20)

假设溶液电阻 R_s 非常小(即 $R_s \rightarrow 0$),那么 $R_{//} \rightarrow 0$,公式(20)可简化至如下简单形式:

$$i(t) = \frac{\lambda t}{R_{\rm t}} + \lambda C_{\rm d} \tag{21}$$

该式中的第一项对应于电荷传递电阻对总电流的贡献,其值随时间 t 按线性关系变化,需注意 $\lambda t \ge t$ 时刻的电位值 $\varphi(t)$ (注: $\varphi(t) = \varphi(0) + \lambda t$);第二项 λC_d 是电容电流的贡献,因 C_d 值变化不大,在电位的扫

描速率λ固定时,此项为常量。那么在前面提到的两种极端条件下:

1) 完全不可极化电极($R_t \rightarrow 0$)

此时外加电位 φ(t)的微小变化即可引起法拉第电流的无限增大,电流无障碍地漏过双电层。非法拉第 电流λC_d对总电流的贡献可忽略不计,界面相的电荷密度不会发生变化。

2) 完全可极化电极($R_t \rightarrow \infty$)

此时忽略法拉第电流项对总电流的贡献。双电层电容相当于一个理想的静电电容器,电位扫描速率 *λ*越大,它所产生的充电电流越大。严格意义上,非法拉第电流随外加电压的变化而连续变化。

除去上述两种极端情况外,双电层通常可看作一个漏电的电容器。根据(21)式,*i*(*t*)对时间*t* 作图可得 一直线,直线斜率为1/*R*_t,截距为λC_d。假若电位扫描是以连续循环的方式进行的(正向扫描时: λ>0;逆 向扫描时: λ<0),双电层在循环伏安测试中所展示出的电化学特征应为平行四边形。当溶液电阻 *R*_s值不 能忽略之时,所测得的伏安曲线通常为一个扭曲的平行四边形,扭曲程度视 *R*_s值而定。需注意的是:当 电荷传递电阻很大且溶液电阻可忽略时,双电层的充电电流支配着总的伏安行为,所显示的伏安曲线为 规则的矩形,电容电流的大小(*λC*_d)只与扫描速度*λ*有关。

3. 结语

金属/溶液界面的双电层可视作一个漏电的电容器。通常情况下界面双电层既可储存能量,又可传输 电荷,所以电容与电阻行为同时存在,理想可极化和不可极化行为只是双电层的两种极端行为。双电层 中剩余电荷量尽管不多,但其场强大小对电极反应却有非常巨大的影响。界面双电层在循环伏安曲线上 通常展示出扭曲的平行四边形轮廓,扭曲程度视溶液电阻 *R*。值的大小而定。只有当充电电流支配着总的 伏安行为时,伏安曲线才显示出规则的矩形轮廓。期待这些理论处理能对电化学研究者有所帮助和启迪。

致 谢

本论文得到国家自然科学基金联合基金项目(U2141201)和山东省自然科学基金青年项目(ZR2024QB311) 资助。

参考文献

- [1] Conway, B.E., Birss, V. and Wojtowicz, J. (1997) The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors. *Journal of Power Sources*, **66**, 1-14. <u>https://doi.org/10.1016/s0378-7753(96)02474-3</u>
- [2] 吴辉煌. 电极学原理[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 1991: 3-4.
- [3] 周仲柏,陈永言. 电极过程动力学基础教程[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1989: 99-104.
- [4] 郭鹤桐, 覃齐贤. 电化学教程[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 120-122.
- [5] 余刚, 董奇志, 李素芳. 精编物理化学讲义(下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2016: 343-346.
- [6] 印永嘉, 奚正楷, 张树永. 物理化学简明教程[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2007: 234-235.
- [7] 杨永华, 吴凤清. 关于吉布斯-杜亥姆方程的推导[J]. 大学化学, 2003(3): 26-27+30.
- [8] 周伟舫. 电化学测量[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 6-7.
- [9] 周仲柏,陈永言. 电极过程动力学基础教程[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1989: 41-42.