

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

应用 电化学

肖友军 李立清 等编著



化学工业出版社

013027673

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

0646
59

应用电化学

肖友军 李立清 等编著



北航

C1637306



化学工业出版社

·北京·

0646
59

8700019

图书在版编目 (CIP) 数据

应用电化学/肖友军, 李立清等编著. —北京:
化学工业出版社, 2013. 1

ISBN 978-7-122-15999-1

I. ①应… II. ①肖…②李… III. ①电化学-教
材 IV. ①0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 294983 号

责任编辑: 刘丽宏

责任校对: 宋 玮

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 11½ 字数 229 千字 2013 年 4 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

前 言

电化学主要是研究电能和化学能之间相互转化及转化过程中有关规律的科学。电化学是物理化学的一个重要组成部分，电化学不仅与无机化学、有机化学、分析化学、化学工程等相关学科相关，还渗透到环境科学、能源科学、生命科学、材料科学和金属科学等领域。这就要求我们掌握电化学理论和方法并应用于实际中，为电化学基础学科和应用技术的发展做出进一步的贡献。

应用电化学的主要任务是多方面的，其中重要的有：电化学新能源体系的开发和利用，金属表面的精饰，电化学腐蚀与防护，电冶金，电化学传感器的开发，有机物和无机物的电解合成，电化学控制和分析方法等。

电化学研究涉及的电解质溶液理论、电化学热力学、电化学动力学的有关知识已在物理化学教材中作了介绍，本书在阐明电化学体系和电极过程动力学理论、电化学工程基础上，系统地讨论了电化学原理在各相关领域的应用。

本书在编写组成员多年来为本科生各自开设的与电化学应用相关课程讲稿的基础上，经过整合、修正、完善而成；编写时既考虑到应用电化学学科自身的特点，又考虑到其在相关领域的应用，并适当介绍了目前的现状和今后的发展方向，全书共分为九章：电化学理论基础，电化学工程基础，化学电源，金属的表面精饰，无机物电解制备，有机电合成，电化学腐蚀与防腐，环境保护电化学，电化学传感器。

本书第1章由李金辉编写，第2、9章由李立清编写，第6、8章由张彩霞编写，肖友军编写了其他章节并负责全书统稿。江西理工大学化学化工教研室全体教师与研究生为本书的校稿和绘图付出了辛勤的劳动，在此一并感谢。

由于编者水平有限，书中疏漏在所难免，恳请有关专家和广大读者批评指正。

编著者

化学工业出版社相关图书推荐

书 号	书 名	定价/元
15847	铝加工技术问答(即将出版)	
15158	废钢铁加工与设备	68
15490	转炉炼钢技术问答	48
15238	连续铸钢技术问答	49
15239	电炉炼钢技术问答	49
13561	高炉炼铁技术问答	48
15219	经济型轧制生产	68
15041	中国新材料产业发展报告(2011—2012)	118
14754	计算机在材料热加工工程中的应用	48
13770	铝加工缺陷与对策	88
13630	铸钢件特种铸造技术	88
14402	镁冶炼及镁合金熔炼工艺	58
14171	铜冶炼工艺	58
10226	冷弯成型及焊管生产技术	49
10095	废钢铁回收与利用技术	58
08758	高炉炼铁操作	35
08681	轧钢设备及自动控制	79
13642	冶金操作岗位培训丛书——炉外精炼工	49
13158	冶金操作岗位培训丛书——电弧炉炼钢工	48
08559	冶金操作岗位培训丛书——轧钢工	38
06741	冶金操作岗位培训丛书——转炉炼钢工	29
05314	冶金操作岗位培训丛书——轧钢加热工	29
10552	冶金操作岗位培训丛书——连铸工	38
10690	冶金操作岗位培训丛书——烧结工	32
11301	冶金操作岗位培训丛书——高炉炼铁工	39
05134	材料成型(轧制)专业英语教程	29
05131	轧制工程学	68
03849	轧制过程自动化技术	30
03478	冲压件生产指南	46
03161	钢管生产技术问答	36

续表

书号	书名	定价/元
15026	实用选矿技术疑难问题解答——磁电选矿技术问答	38
14741	实用选矿技术疑难问题解答——铁矿选矿技术问答	39
14517	实用选矿技术疑难问题解答——浮游选矿技术问答	39
15003	铅锌矿选矿技术	48
11711	铁矿石选矿与实践	46
13102	磷化工固体废物安全环保堆存技术	68
12211	尾矿库建设与安全管理技术	58
12652	矿山电气安全	48

欢迎登录化学工业出版社网上书店 www.cip.com.cn。

地址：北京市东城区青年湖南街13号（100011）

如果出版新著，请与编辑联系。

编辑：010-64519283（刘丽宏）

投稿邮箱：editor2044@sina.com

购书咨询：010-64518888



北航

C1637306

目 录

第1章 电化学理论基础	1
1.1 电化学体系的基本单元	1
1.1.1 电极	1
1.1.2 隔膜	3
1.1.3 电解质溶液	3
1.1.4 电解池的设计与安装	4
1.2 电化学过程的热力学	5
1.2.1 可逆电化学过程的热力学	5
1.2.2 不可逆电化学过程的热力学	7
1.3 非法拉第过程及电极/溶液界面的性能	8
1.3.1 电极的电容和电荷	8
1.3.2 双电层理论	9
1.3.3 零电荷电势与表面吸附	11
1.4 法拉第过程和影响电极反应速度的因素	16
1.4.1 电极反应种类和机理	16
1.4.2 电化学实验及电化学电池的变量	18
1.4.3 影响电极反应速度的因素及电极的极化	20
1.4.4 电极反应动力学简介	22
1.5 物质传递控制反应	27
1.5.1 物质的传递形式	27
1.5.2 稳态物质传递	29
1.6 电化学研究方法介绍	31
1.6.1 稳态和暂态	31
1.6.2 电势扫描技术-循环伏安法	32
1.6.3 控制电势技术-单电势阶跃法	34
1.6.4 控制电流技术-恒电流电解	35
1.6.5 光谱电化学方法	37

参考文献	37
第2章 电化学工程基础	39
2.1 物料衡算	39
2.2 电压衡算与能量衡算	41
2.2.1 电压衡算	41
2.2.2 能量衡算	43
2.3 电解生产的经济技术指标	45
2.3.1 转化率和选择性	45
2.3.2 电流效率	45
2.3.3 电能消耗和电能效率	46
2.3.4 空时产率	46
2.4 电化学反应器	47
2.4.1 电化学反应器的分类	47
2.4.2 电化学反应器的设计	48
2.4.3 电解槽结构材料及电极材料的选择	51
参考文献	55
第3章 化学电源	56
3.1 基础知识与基础理论	56
3.1.1 化学电源的组成	56
3.1.2 化学电源的分类	56
3.1.3 化学电源的工作原理	57
3.1.4 电池电动势	57
3.1.5 可逆电极和可逆电池	57
3.1.6 浓差电池	58
3.1.7 电极过程	59
3.2 锌锰电池	59
3.3 蓄电池	61
3.3.1 铅酸蓄电池	61
3.3.2 镉镍电池	65
3.3.3 金属氢氧化物镍电池	66
3.4 锂电池和锂离子电池	67
3.4.1 锂电池	67
3.4.2 锂离子电池	70
3.5 燃料电池	71

3.5.1	燃料电池的特征、结构和分类	71
3.5.2	各类燃料电池	72
3.6	其他化学电源	74
3.6.1	钠硫电池	74
3.6.2	固体电解质电池	75
3.6.3	热电池	76
3.7	太阳能电池	77
3.7.1	硅太阳能电池	77
3.7.2	液结太阳能电池	78
3.8	应用于电动汽车的电池	79
	参考文献	81

第4章 金属表面精饰

4.1	金属电沉积和电镀原理	83
4.1.1	金属电沉积的基本历程和特点	83
4.1.2	简单金属离子的还原	84
4.1.3	金属络离子的还原	85
4.1.4	金属共沉积原理	86
4.1.5	金属电结晶动力学	86
4.1.6	金属电沉积过程中表面活性物质的作用	88
4.2	电镀过程	89
4.2.1	镀层应具有的主要性能	90
4.2.2	影响镀层质量的因素	90
4.2.3	电镀生产工艺	92
4.3	常用的电镀层	92
4.3.1	镀镍	93
4.3.2	镀铜	93
4.3.3	镀锌	93
4.3.4	镀锡	94
4.3.5	镀铬	94
4.3.6	镀银	95
4.3.7	镀金	95
4.4	化学镀与塑料电镀	95
4.4.1	化学镀	95
4.4.2	塑料电镀	96
4.5	其他典型的电镀工艺	97

4.5.1	合金电镀	97
4.5.2	复合电镀	98
4.5.3	熔盐电镀	99
4.6	金属阳极氧化	100
4.6.1	金属阳极氧化原理	100
4.6.2	铝的阳极氧化	101
4.6.3	钛的阳极氧化	103
4.7	电泳涂装技术	104
4.7.1	阳极电泳涂装	104
4.7.2	阴极电泳涂装	105
	参考文献	106

第5章 无机物的电解制备 107

5.1	基础知识	107
5.1.1	无机物电合成简介	108
5.1.2	几个重要的概念和术语	108
5.2	氯碱工业	109
5.2.1	隔膜槽电解法	110
5.2.2	汞槽电解法	112
5.2.3	离子膜槽电解法	114
5.2.4	氯碱工业发展的展望	116
5.3	氯酸盐和高氯酸盐的电合成	117
5.3.1	氯酸钠	117
5.3.2	高氯酸盐	119
5.4	锰化合物的电解合成	120
5.4.1	电解二氧化锰	120
5.4.2	高锰酸钾	120
5.5	电解法生产过氧化氢	121
5.6	水的电解	123
	参考文献	128

第6章 有机电合成 129

6.1	基础知识与基础理论	129
6.2	己二腈的电合成	130
6.3	有机电合成进展	134

参考文献	134
第7章 环境保护电化学	136
7.1 电化学方法在环境保护中的应用	136
7.2 电解法处理污染物	139
7.2.1 电解氧化除氟	139
7.2.2 电解氧化除酚	140
7.2.3 电解氧化 Cr(III) 为 Cr(VI)	140
7.2.4 电解还原除铬	141
7.2.5 电解法应用于工业废气的脱硫处理	141
7.3 电浮离和电凝聚处理污染物	142
7.3.1 电浮离	142
7.3.2 电凝聚	143
7.4 高性能电化学废水处理体系	144
7.4.1 原理和检测方法	144
7.4.2 设备和操作	145
7.4.3 阳极的电催化处理后的水质	145
7.5 电渗析	146
7.5.1 原理和应用	146
7.5.2 电渗析膜的分类和性能	147
参考文献	149
第8章 电化学腐蚀与防护	150
8.1 金属腐蚀与防护的意义	150
8.2 金属的电化学腐蚀	151
8.3 腐蚀电池	153
8.4 电势-pH图及其在金属防护中的应用	155
8.4.1 Fe-H ₂ O体系的pH图的构造	155
8.4.2 Fe-H ₂ O体系的 φ -pH图在金属防护上的应用	157
8.5 金属的电化学防腐蚀	160
8.5.1 金属镀层	160
8.5.2 阳极保护	161
8.5.3 阴极保护	162
8.5.4 缓蚀剂保护	162
参考文献	163

第9章 电化学传感器	164
9.1 电化学传感器介绍	164
9.1.1 电势传感器	164
9.1.2 安培/库仑传感器	165
9.1.3 电导传感器	166
9.2 生物电化学传感器的原理和器件	166
9.3 酶传感器、微生物传感器和免疫传感器	168
9.3.1 酶传感器	168
9.3.2 微生物传感器	170
9.3.3 组织传感器	171
9.3.4 免疫传感器	171
参考文献	172

第1章 电化学理论基础

1.1 电化学体系的基本单元

电化学体系至少由电解质溶液和浸没在电解质溶液中或紧密附于电解质上的电极组成，电极可以是两电极体系（阳极和阴极），也可以是三电极体系（阳极、阴极和参比电极）。有时，电极之间还可以采用隔膜将其分隔开来。

1.1.1 电极

电极 (electrode) 是与电解质溶液或电解质接触的电子导体或半导体，为多相体系。电化学体系借助于电极实现电能的输入或输出，电极是实施电极反应的场所。一般电化学体系为三电极体系，相应的三个电极为工作电极、参比电极和辅助电极。化学电源一般分为正、负极；而对于电解池，电极则分为阴、阳极。现介绍如下。

(1) 工作电极 (working electrode, 简称 WE): 又称研究电极, 是指所研究的反应在该电极上发生。一般来讲, 对于工作电极的基础要求是: 所研究的电化学反应不会因电极自身所发生的反应而受到影响, 并且能够在较大的电势区域中进行测试; 电极必须不与溶剂或电解液组分发生反应; 电极面积不宜太大, 电极表面最好应均一、平滑的, 且能够通过简单的方法进行表面净化等。工作电极可以是固体, 也可以是液体, 各式各样的能导电的固体材料均能作电极。通常根据研究的性质来预先确定电极材料, 但最普通的“惰性”固体电极材料是玻璃、铂、金、银、铅和导电玻璃等。采用固体电极时, 为了保证实验的重现性, 必须注意建立合适的电极预处理步骤, 以保证氧化还原、表面形貌和不存在吸附杂质的可重现状态。在液体电极中, 汞和汞齐是最常用的工作电极, 它们都是液体, 都有可重现的均相表面, 制备和保持清洁都较容易, 同时电极上高的氢析出超电势提高了在负电势下的工作窗口, 已被广泛用于电化学分析中。

(2) 辅助电极 (counter electrode, 简称 CE): 又称对电极, 该电极和工作电

极组成回路，使工作电极上电流通畅，以保证所研究的反应在工作电极上发生，但必须无任何方式限制电池观测的响应。由于工作电极发生氧化或还原反应时，辅助电极上可以安排为气体的析出反应或工作电极反应的逆反应，以使电解液组分不变，即辅助电极的性能一般不显著影响研究电极上的反应。但减少辅助电极上的反应对工作电极干扰的最好办法可能是用烧结玻璃、多孔陶瓷或离子交换膜等来隔离两电极区的溶液，为了避免辅助电极对测量到的数据产生任何特征性影响，对辅助电极的结构还是有一定的要求。如与工作电极相比，辅助电极应具有大的表面积使得外部所加的极化主要作用于电极上，辅助电极本身电阻要小，并且不容易极化，同时对其形状和位置也有要求。

(3) 参比电极 (reference electrode, 简称 RE): 是指一个已知电势的接近于理想不极化的电极，参比电极上基本没有电流通过，用于测定研究电极 (相对于参比电极) 的电极电势。在控制电势实验中，因为参比半电池保持固定的电势，因而加到电化学池上的电势的任何变化值直接表现在工作电极/电解质溶液的界面上。实际上参比电极起着提供热力学参比，又将工作电极作为研究体系隔离的双重作用。既然参比电极是理想不极化电极，它应具备下列性能：

① 应是可逆电极，其电极电势符合 Nernst 方程；

② 参比电极反应应有较大的交换电流密度，流过微小的电流时电极电势能迅速恢复原状；

③ 应具有良好的电势稳定性和重现性等；

④ 不同研究体系可以选择不同的参比电极，水溶液体系中常见的参比电极有：饱和甘汞电极 (SCE)、Ag/AgCl 电极、标准氢电极 (SHE 或 NHE) 等。许多有机电化学测量是在非水溶剂中进行的，尽管水溶液参比电极也可以使用，但不可以避免地会给体系带入水分，影响研究效果，因此，建议最好使用非水参比体系。常用的非水参比体系为 Ag/Ag⁺ (乙氰)。工业上常应用简易参比电极，或用辅助电极兼做参比电极。在测量工作电极的电势时，参比电极内的溶液和被研究体系的溶液组成往往不一样，为降低或消除液接电势，常选用盐桥；为减小未补偿的溶液电阻，常使用鲁金毛细管。图 1-1 为一般电化学研究中所用的两电极体系和三电极体系的示意图。

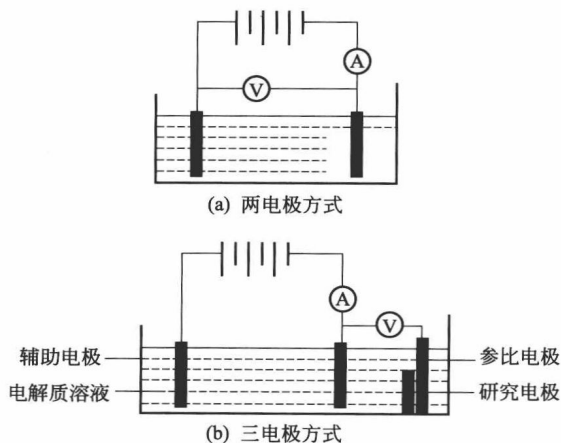


图 1-1 两电极体系和三电极体系的示意图

对于化学电源和电解装置，辅助电极和参比电极通常合二为一。化学电源中电极材料可以参加成流反应，本身可以溶解或化学组成发生改变。而对于电解过

程, 电极一般不参加化学的或电化学反应, 仅是将电能传递至发生电化学反应的电极/溶液界面。制备在电解过程中能长时间保持本身性能的不溶性电极一直是电化学工业中最复杂也是最困难的问题之一。不溶性电极除应具有高的化学稳定性外, 对催化性能、机械强度等亦有要求。有关不溶性电极将在电化学应用部分加以介绍。

1.1.2 隔膜

隔膜 (diaphragm) 在电化学研究的大部分场合是电解槽必要的结构单元, 隔膜将电解槽分隔为阳极区和阴极区, 以保证阴极、阳极上发生氧化-还原反应的反应物和产物不互相接触和干扰。特别是化学电源的研究中, 隔膜常常是影响电池性能的重要因素。隔膜可以采用玻璃滤板隔膜、盐桥和离子交换膜等, 起传导电流作用的离子可以透过隔膜。电化学工业上使用的隔膜一般可分为多孔膜和离子交换膜两种。而离子交换膜又分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两种。

1.1.3 电解质溶液

电化学池中电解质溶液是电极间电子传递的媒介, 它是由溶剂和高浓度的电解质盐 (作为支持电解质) 以及电活性物种等组成, 也可能含有其他物种 (如络合剂、缓冲剂)。电解质溶液大致可以分成三类, 即水溶液体系, 有机溶剂体系和熔融盐体系。

电解质 (electrolyte) 是使溶液具有导电能力的物质, 它可以是固体、液体、偶尔也用气体, 一般分为四种:

(1) 电解质作为电极反应的起始物质, 与溶剂相比, 其离子能优先参加电化学氧化-还原反应, 在电化学体系中起导电和反应物双重作用。

(2) 电解质只起导电作用, 在所研究的电势范围内不参与电化学氧化-还原反应, 这类电解质称为支持电解质 (supporting electrolyte)。

(3) 固体电解质为具有离子导电性的晶态或非晶态物质, 如聚环氧乙烷和全氟磺酸膜 Nafion 膜及 β -氧化铝 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$) 等。

(4) 熔盐电解质兼顾 (1)、(2) 的性质, 多用于电化学方法制备碱金属和碱土金属及其合金体系中。

需要指出的是, 除熔盐电解质外, 一般电解质只有溶解在一定溶剂中才具有导电能力, 因此溶剂的选择也是十分重要, 介电常数很低的溶剂就不太适合作为电化学体系的介质。

由于电极反应可能对溶液中存在的杂质非常敏感, 如即使在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下, 有机物种也常常能被从水溶液中强烈地吸附到电极表面, 因此溶剂必须高度纯化。如果以水作为溶剂, 在电化学实验前通常要将离子交换水进行二次或三次蒸馏后使用。蒸馏最好采用石英容器, 第一次蒸馏时通过 KMnO_4 溶液以除去可能存在的有机杂质。尽管在绝大部分的电化学研究中都使用水作为溶剂, 但进行水溶液

电解时必须考虑到氢气和氧气的产生。尤其是最近一些年,有机电化学研究日益受到人们的关注,有机溶剂的使用日益增多。作为有机溶剂应具有如下条件:可溶解足够量的支持电解质;具有足够使支持电解质离解的介电常数;常温下为液体,并且其蒸气压不大;黏性不能太大,毒性要小;可以测定的电势范围(电势窗口)大等。有机溶剂使用前也必须进行纯化,一般在对溶剂进行化学处理后采用常压或减压蒸馏提纯。在非水溶剂中,一种普遍存在的杂质是水,降低或消除水的方法一般是先通过分子筛交换,然后通过 CaH_2 吸水,再蒸馏而除去。表 1-1 列出了电化实验常用的溶剂和介质性质。

表 1-1 电化实验中常用溶剂的物理性质

溶剂	沸点/°C	凝固点/°C	蒸气压/Pa	相对密度 /g·mL ⁻¹	介电 常数	偶极距 [D]	黏度 /cP	电导率 /s·cm ⁻¹
水	100	0	23.76	0.997	78.3	1.76	0.89	5.49×10^{-8}
无水乙醇	140	-73.1	5.1	1.069	20.3	2.82	0.78	5×10^{-9}
甲醇	64.70	-97.6	125.03	0.787	32.7	2.87	0.54	1.5×10^{-9}
四氢呋喃	66	-108.5	197	0.889	7.58	1.75	0.64	—
碳酸丙烯酯	241.7	-49.2	—	1.20	64.9	4.9	2.53	1×10^{-8}
硝化甲烷	101.2	-28.55	36.66	1.131	35.9	3.56	0.61	5×10^{-9}
乙醚	81.60	-45.7	92	0.776	36.0	4.1	0.34	6×10^{-10}
二甲基甲酰胺	152.3	-61	3.7	0.944	37.0	3.9	0.79	6×10^{-8}
二甲亚砜	189.0	18.55	0.60	1.096	46.7	4.1	2.00	2×10^{-9}

1.1.4 电解池的设计与安装

电化学电解池 (electrochemical cell) 主要包括电极和电解液,以及连通的一个容器。电解池的材料一般采用玻璃,视使用目的不同可采用不同材料,如在 HF 液和浓碱液中可采用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯和有机玻璃等作槽体。电解池设计时一般应注意以下几点。

(1) 电解池的体积不宜太大,尤其是所研究的物质较为昂贵时(如对于生物体系的电化研究),因为体积大,耗液量多。

(2) 工作电极和辅助电极最好分腔放置。一般当工作电极上发生氧化(或还原)反应时,辅助电极上肯定要发生对应的还原(或氧化)反应,分腔放置可以避免两个电极上的反应物和产物之间相互影响,分腔放置的方法是隔膜的使用;同时工作电极和对电极的放置应使整个工作电极上的电流分布均匀。

(3) 参比室应有一个液体密封帽,以在不同溶液间造成接界,同时应选择合适的盐桥和 Luggin 毛细管位置,以降低液接电势和 IR 降。

(4) 进行电化测量是常常需要通高纯氮气或氩气,以除去溶液中存在的氧气,因此,电化电解池设计时还要注意留有气体的进出口。

(5) 如要温度保持恒定，必须考虑恒温装置；还要考虑搅拌。

此外，辅助电极的位置也必须放置得当。常见的电解槽有单室、双室和三室电解槽等。图 1-2 为几种电极体系电解池的示意图。

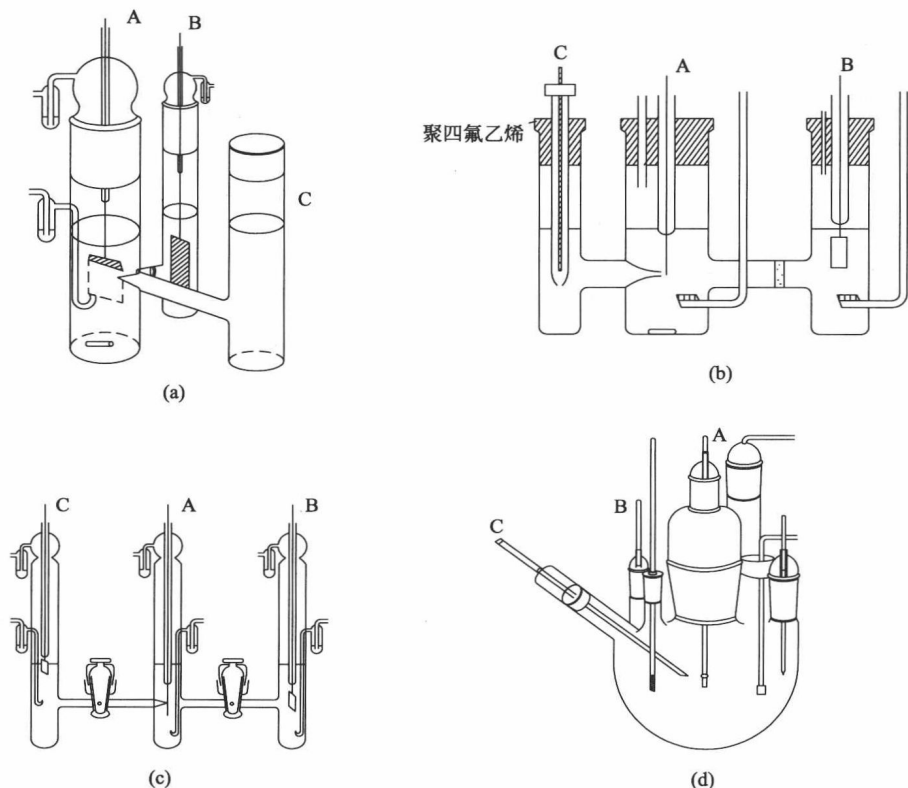


图 1-2 电化学研究用的几种简单电解池

A—工作电极；B—对电极；C—参比电极

1.2 电化学过程的热力学

1.2.1 可逆电化学过程的热力学

通过对一个反应体系研究能够知道一个化学反应在指定的条件下可能进行的方向和达到的限度。化学能可以转化为电能（或者反之）。如果一个化学反应设计在电池中进行，通过热力学研究同样能知道该电池反应对外电路所提供的最大能量，这就是电化学热力学的主要研究内容。

电池的可逆电动势是可逆电池热力学的一个重要物理量，它指的是在电流趋近于零时，构成原电池各相界面的电势差的代数和。对于等温等压下发生的一个可逆