

电 化 学 基 础

DIAN HUA XUE JI CHU

陈永言
编著



天津科学技术出版社

电 化 学 基 础

陈永言 编著

天津科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

电化学基础/陈永言编著. —天津:天津科学技术出版社,
1999.10

ISBN 7-5308-2601-8

I.电… II.陈… III.电化学 IV.0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 36536 号

责任编辑:丁文红

责任印制:张军利

天津科学技术出版社出版

出版人:王树泽

天津市张自忠路 189 号 邮编 300020 电话(022)27306314

石油管道报社印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印张 7.5 字数 151 000

1999 年 10 月第 1 版

1999 年 10 月第 1 次印刷

印数:1-2 000

定价:11.00 元

出版说明

电镀在表面工程中占据着很重要的位置。在当代科学技术迅猛发展的过程中,除大量需要防护与装饰镀层外,还对通过电镀形成各种表层材料,包括功能材料和结构材料,提出了许多新的更高的要求。广大的电镀工作者不但要不断地开发各种新产品来满足尖端科技的需求,而且还要对原有的生产工艺进行认真的改造与革新,以期提高产品的质量,降低成本和消除对环境的污染。为了完成这些任务,就把培养大批技术人员的要求提到日程上来了。特别是培养具有中专水平的技术人才,使他们既能很快地掌握电镀的基本规律和技术,顺利地解决生产实践中出现的各种问题,又能在开发新产品新工艺方面做出应有的贡献。因此,这方面人才的培训工作更是引起了人们的关注,而这首当其冲的又是要有一套针对性较强、质量较高的电镀专业教材,以满足在中级专业技术人员的教学与培训中的需要。于是在中国表面工程协会电镀分会领导的关怀和鼓励下,我们组织了教材的编写工作。

首批策划出版的《电镀化学基础》、《电化学基础》、《电镀工艺》三本书,由中国表面工程协会电镀分会的教育与培训工作委员会召开了多次会议,对教材的要求加以认真的研究与磋商,并审定了编写大纲和主要内容。在编写人员提出初稿后,请有关专家对书稿内容进行评审,编者再针对评审意见加以修改,使书稿达到较高的水平。这几本书得以问世,是与全

体编写人员的艰苦努力,团结合作分不开的。这几本书的出版还得到了上海永生助剂厂、广州二轻研究所、合肥光大表面工程设备公司、河北平乡助剂厂以及河北邯郸大舜电镀设备厂的热情赞助和大力支持,我们对此表示衷心的感谢。

今后我们还准备根据培训工作的需要继续组织编写有关电镀溶液分析、电镀车间设计与设备、镀液与镀层的测试技术、电镀三废的处理与回收等方面的教材和参考书。为了更好地做好这项工作,迫切希望广大电镀工作者对编写的书目、范围、内容、深度和取材,提出宝贵意见。对于已经出版了的书,也肯定存在着不少缺点和错误,恳请广大读者惠予指正。

中国表面工程协会电镀分会
教育与培训工作委员会

1999年3月

编者附话

本书是中国表面工程协会电镀分会组织编写的中级技术专业教材之一。多年来,电镀工艺原理、电镀手册已有许多版本面世,而目前社会上迫切需要的是一些中等水平的、既供初中级技术人员和有一定实践经验的工人自学,亦可供中等技术学校和技术培训班作教材或参考的书籍。从这一要求出发,本书着重叙述了表面工程中的电化学基础。

表面工程中有很多电化学加工方法,其中最有代表性的是电镀。电镀不仅内容丰富、涉及面广,而且研究得比较深入透彻,本书主要采用了电镀生产实践的例子来阐述电化学基本原理,对其它电化学技术(如氧化、磷化、防腐蚀)也结合有关内容作了介绍。

本书通过近百年来电化学的主要成就——电化学动力学的三个组成部分:界面双电层的构造与吸附、扩散过程与电化学过程,重点讨论了它们的现象、影响因素以及它们与电化学加工产品质量的关系。对电极电位的形成、测量及其应用也作了较详细的介绍。为了实用,本书较少注意电化学理论本身的完整性,仅用了较少的篇幅介绍溶液导电和电解质溶液平衡等方面的知识。编者认为,作为一本中级教材,目的是介绍基础知识,因此本书只介绍各种教科书上出现的公认的理论、观点、实验、现象,而一些刊物上出现的新理论、观点、实验、现象,甚至是学科的前沿、动态,未作介绍。

编书不是写作,其内容均来自前人的工作。主要参考书有:查全性的《电极过程动力学导论》,弗鲁姆金等的《电极过程动力学》(朱荣昭译)、上海轻工业学校编写的《电化学》、周绍民等的《金属电沉积——原理与方法》、S. Glasstone 的《电化学概论》(贾立德等译)、A. J. Bard 等的《电化学方法》(谷林铤等译)。参考的外文书及期刊甚多,不一一列出。考虑到一本中级教材中注明许多参考文献不甚合适,不作说明又似乎对原著译者不恭,在此统一列出,向原著译者致谢,亦方便读者深入学习参考。

本书蒙天津大学郭鹤桐教授仔细审阅并修改,武汉材料保护研究所曾良宇高工、张立茗高工、胡铁骑高工、武汉大学化学学院黄清安副教授审阅部分手稿并提出修改意见,中国表面工程协会电镀分会教育组同仁审阅讨论,在此一并致以诚挚的感谢。

编书亦不是抄书,内容取舍、观点表达、文字叙述均经编者加工,谬误不妥之处自是编者水平之使然,若蒙高明指正,则受益而感激者将不只编者一人。

陈永言

1998.8 于武汉大学

主要符号表

符号	意义	国际代号单位	中文代号单位
A	面积	m^2	米 ²
A_r	相对原子质量		
a	活度		
a	塔菲尔常数	V	伏(特)*
b	塔菲尔斜率	V/deg	伏(特)/度
C	电容	F	法(拉)
C_d	双层电容	F	法(拉)
c	浓度	$mol \cdot m^{-3}$	摩尔·米 ⁻³
		$mol \cdot L^{-1}, mol \cdot dm^{-3}$	摩尔·升 ⁻¹
		$g \cdot L^{-1}$	克·升 ⁻¹
D	扩散系数	$m^2 \cdot s^{-1}$	米 ² ·秒 ⁻¹
d	密度	$kg \cdot m^{-3}$	千克·米 ⁻³
		$g \cdot cm^{-3}$	克·厘米 ⁻³
d	直径	m	米
E	电极电位	V	伏(特)
E°	标准电极电位	V	伏(特)
E_{eq}	平衡电极电位	V	伏(特)
E_a	阳极电位	V	伏(特)
E_c	阴极电位	V	伏(特)
E_{corr}	腐蚀电位	V	伏(特)
e^-	电子		
F	法拉第常数	$96500 C \cdot mol^{-1}$	
G	电导	S	西(门子)
h	高度	m	米
I	电流	A	安(培)

续

符号	意义	国际代号单位	中文代号单位
I_a	阳极电流	A	安(培)
I_c	阴极电流	A	安(培)
I_{corr}	腐蚀电流	A	安(培)
I_l	极限电流	A	安(培)
i	电流密度	$A \cdot m^{-2}$	安(培)·米 ⁻²
i_a	阳极电流密度	$A \cdot m^{-2}$	安(培)·米 ⁻²
i_c	阴极电流密度	$A \cdot m^{-2}$	安(培)·米 ⁻²
i'	交换电流密度	$A \cdot m^{-2}$	安(培)·米 ⁻²
i_l	极限电流密度	$A \cdot m^{-2}$	安(培)·米 ⁻²
K	平衡常数		
k_{sp}	溶解度积		
l	长度	m	米
M	摩尔质量	$kg \cdot mol^{-1}$	千克·摩尔 ⁻¹
M_r	相对摩尔质量		
m	质量	kg	千克
n	物质的量		
n	反应电子数		
O	氧化态		
P	压力	N	牛顿
p	压强	Pa	帕斯卡
Q	电(荷)量	C	库(仑)
		$A \cdot h$	安时
q	电荷密度	$C \cdot m^{-2}$	库·米 ⁻²
R	还原态		
R	电阻	Ω	欧(姆)
r	半径	m	米
R	摩尔气体常数	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	焦耳·摩尔 ⁻¹ ·度 ⁻¹
S	面积	m^2	米 ²
s	溶解度		
T	热力学温度	K	开(尔文)

续

符号	意义	国际代号单位	中文代号单位
	摄氏温度	℃	摄氏度
t	时间	s ^{***}	秒
U	电动势	V	伏(特)
V	电压、电压降	V	伏(特)
v	体积	m ³	米 ³
		L	升
v	反应速度	m·s ⁻¹	米·秒 ⁻¹
v	电位扫描速度	V·s ⁻¹	伏(特)·秒 ⁻¹
W	物质质量	kg	千克
			公斤
z	离子电价		
θ	覆盖度		
δ	厚度	m	米
ρ	电阻率	$\Omega \cdot m$	欧(姆)·米
κ	电导率	S·m ⁻¹	西门子·米 ⁻¹
η	过电位	V	伏(特)
η	%效率		

* 括号中的字可以省略。

** 实际生产与科研中习惯用 A·dm⁻²(安·分米⁻²)、A·cm⁻²(安·厘米⁻²)。

*** 还可以使用 min、h、d、a、分、小时、天、年单位。

单位倍率: 10⁶ 10³ 10⁻¹ 10⁻² 10⁻³ 10⁻⁶ 10⁻⁹

M	k	d	c	m	μ	n
兆	千	分	厘	毫	微	纳(诺)

目 录

主要符号表	(1)
第一章 电极反应与电解定律	(1)
1.1 表面工程中的电化学	(1)
1.1.1 引言	(1)
1.1.2 电化学问题	(1)
1.1.3 电化学简史	(3)
1.2 电镀过程	(4)
1.2.1 电镀与导电	(4)
1.2.2 电极反应	(5)
1.3 法拉第定律及其应用	(7)
1.3.1 法拉第定律	(7)
1.3.2 电流效率	(11)
1.3.3 电量计和电流效率的测定	(15)
1.3.4 法拉第定律的应用	(18)
第二章 电解质溶液的导电性	(24)
2.1 电离与离解平衡	(24)
2.1.1 电解质的电离	(24)
2.1.2 离解平衡	(26)
2.1.3 活度	(27)
2.1.4 pH 值与缓冲溶液	(28)
2.2 溶液电导	(30)

2.3	电导率的测量	(36)
2.3.1	交流电桥法	(36)
2.3.2	直流测定法	(39)
2.4	离子电迁移	(41)
2.4.1	迁移数	(41)
2.4.2	电迁移与电极反应	(43)
2.5	扩散与对流	(46)
第三章	电动势与电极电位	(49)
3.1	槽电压	(49)
3.2	可逆电池	(50)
3.2.1	可逆电池与不可逆电池	(50)
3.2.2	可逆电极与不可逆电极	(53)
3.3	电极电位	(55)
3.3.1	可逆电极的界面电位差	(55)
3.3.2	电极电位标	(58)
3.4	平衡电极电位与标准电极电位	(60)
3.4.1	能斯特公式	(60)
3.4.2	标准电极电位	(63)
3.4.3	可逆电极的分类	(68)
3.5	电极电位的测定	(70)
3.5.1	补偿法	(70)
3.5.2	直接法	(72)
3.5.3	参比电极	(72)
3.6	稳定电位	(76)
3.7	标准电极电位在电镀中的某些应用	(79)
第四章	金属/溶液界面的结构	(88)

4.1	电极/溶液界面双电层的形成	(89)
4.2	电极/溶液界面的离子浓度与电位分布	(93)
4.2.1	紧密双电层和分散双电层	(94)
4.2.2	双电层中的离子浓度	(96)
4.2.3	双电层中的电位分布	(97)
4.2.4	实际体系的紧密双电层与分散双电层	(98)
4.3	金属/溶液界面的某些性质	(99)
4.3.1	微分电容	(99)
4.3.2	电毛细现象	(100)
4.4	离子的特性吸附	(101)
4.5	有机物的吸附	(104)
4.5.1	发生吸附的原因	(104)
4.5.2	有机物浓度对其吸附的影响	(106)
4.5.3	电极电位与吸附	(107)
4.5.4	有机物、电极材料与吸附	(110)
4.5.5	竞争吸附与诱导吸附	(112)
第五章	极化与电极过程	(113)
5.1	极化现象与极化曲线	(113)
5.1.1	极化现象	(113)
5.1.2	极化曲线	(115)
5.2	极化曲线的测量	(116)
5.3	电极过程的基元步骤和控制性步骤	(120)
5.3.1	基元步骤	(120)
5.3.2	速度控制步骤	(121)
5.4	液相传质步骤和浓度极化	(122)
5.4.1	扩散层与对流层	(123)

5.4.2	浓度极化	(125)
5.4.3	浓度极化对电镀的影响	(128)
5.5	电荷传递与电化学极化	(130)
5.6	影响电化学极化的配位化合物	(132)
5.7	有机添加剂对电化学极化的影响	(135)
5.8	其他因素对电化学极化的影响	(141)
5.9	极化曲线方法在电镀中的应用	(143)
5.9.1	镀液性能的分析鉴别	(143)
5.9.2	电镀阴极过程的分析	(146)
5.9.3	添加剂作用的判断	(149)
5.9.4	Watts 镀镍溶液中的阳极过程	(149)
第六章	氢氧电极过程与金属电沉积过程	(153)
6.1	氢与氧电极过程	(153)
6.1.1	氢电极反应	(153)
6.1.2	影响氢电极反应的因素	(155)
6.1.3	氢析出对金属电沉积的影响	(159)
6.1.4	氧析出过程	(162)
6.2	金属离子的电还原	(164)
6.2.1	水溶液中金属离子的电还原	(164)
6.2.2	配位离子的影响	(167)
6.3	金属电结晶过程	(171)
6.3.1	金属晶体	(171)
6.3.2	电结晶过程	(171)
6.4	金属在阴极表面的宏观分布与微观分布	(175)
6.4.1	金属镀层的宏观分布	(176)
6.4.2	整平作用与光亮作用	(179)

6.5 金属的过电位沉积与欠电位沉积	(182)
第七章 金属的阳极过程与腐蚀	(185)
7.1 金属的阳极过程	(185)
7.1.1 阳极过程的特点	(185)
7.1.2 金属的电化学溶解	(186)
7.1.3 金属的活性溶解	(187)
7.1.4 影响阳极活性溶解过程的因素	(188)
7.2 金属的钝化	(191)
7.2.1 化学钝化	(192)
7.2.2 电化学钝化	(193)
7.2.3 影响钝化的因素	(196)
7.2.4 钝化在电镀和表面处理中的应用	(199)
7.3 金属腐蚀	(203)
7.3.1 金属腐蚀的电化学机理	(203)
7.3.2 不均匀腐蚀	(207)
7.4 金属腐蚀的防护	(209)
7.4.1 金属的表面防护层	(210)
7.4.2 缓蚀剂	(216)
7.4.3 电化学保护	(218)
附录:电镀行业部分单位介绍	(220)

第一章 电极反应与电解定律

1.1 表面工程中的电化学

1.1.1 引言

表面工程技术的最主要目的是为材料提供装饰、防护和耐磨损等性能。其加工方法很多,电镀是其中比较重要的一种。由于历史的原因,至今仍将电镀、阳极氧化、磷化、钝化、化学(无电)镀等放在电镀这一学科领域中进行研讨,这些加工过程的本质确与电镀一样是电极反应,遵守电化学规律。金属在空气和水溶液中的腐蚀也是一种电化学反应,所以无论是电镀或是其他表面工程技术领域都会遇到大量的电化学问题。学习电化学知识、运用电化学知识来解释和说明表面工程中的电化学问题,对于表面工程技术人员无疑是非常必要的。

在所有表面工程技术中,电镀仅次于油漆,是一种使用时间早、使用面广泛、从业人员多的表面工程技术,已形成相对独立、非常完整的学科体系,所涉及的电化学问题也最多。由此,本书将以电镀为主来讨论一些表面工程技术人员感兴趣的电化学问题。

1.1.2 电化学问题

电镀是一种在含有镀层金属化合物的溶液中,以被镀的

导电工件作为阴极,通过电解作用在工件表面获得结合牢固的、均匀的、细致的金属膜的电化学加工方法。19 世纪 30 年代就开始了以达到装饰为目的在制件表面获得贵金属镀层的电镀,到 19 世纪 50 年代,镀锌、镀铜、镀镍开始有了一定规模的工业应用。20 世纪初,由于工业生产发展的需要,也由于相关科学与技术发展的推动,使电镀获得了蓬勃发展和广泛应用。在出现了稳定性很高的氰化物镀液后,氰化物镀铜、氰化物镀锌在生产中被普遍采用,镀金、镀银也成熟用于生产,瓦特(Watts)镀镍和 CrO_3 镀铬也分别于 1916 年和 1924 年被提出。今天,几乎所有金属的电镀都可以实现。由于金属活泼性的限制,在水溶液中可实现的金属电镀约有 30 余种。因为金属可以形成合金,如将合金电镀包括在内,则远远大于这一统计数字。电镀层能赋予工件更高的抗腐蚀能力、装饰性外观和其他特殊功能(如耐磨性、减摩性、导电性、磁性、光学性能等),金属镀层的应用极其广泛,从日用五金、家用电器到机械、电子、轻工、化工、交通、能源、航空、航天、核能、军工等工农业生产和科学研究的各个领域都有它的贡献,其具有重大的经济意义。

目前,工业上应用的电镀绝大多数还都是在水溶液中进行的,称为水溶液电镀。在一些特殊情况下,如镀铝、镀钛则是在有机溶剂或熔融盐中进行的,叫非水溶液电镀。近年来迅速发展的用还原剂还原金属离子使之沉积形成镀层,称之为化学镀或无电电镀。电镀和电解、化学电源(电池)等电化学工艺一样,都是利用电化学反应来实现的,在一定的装置或设备中按电化学原理进行化学能与电能之间的相互转换,因此,电镀、电解、化学电源的许多基本理论与规律都同属于电