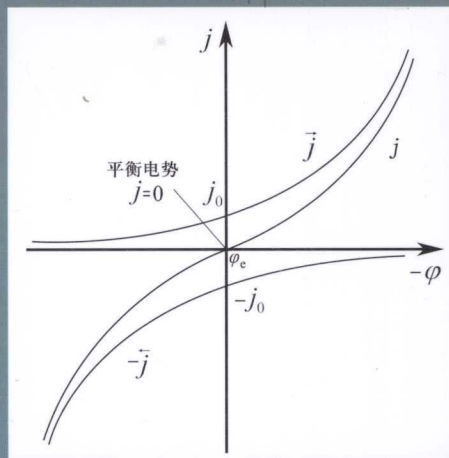


高等学校教材

电化学基础教程

◆ 高鹏 朱永明 编 ◆ 屠振密 胡会利 审



Course Book
of Electrochemistry

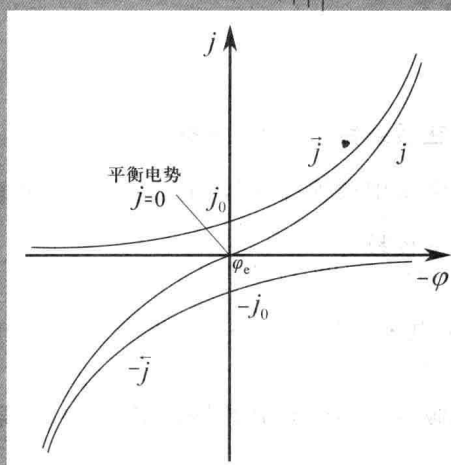


化学工业出版社

高等学校教材

电化学基础教程

· 高鹏 朱永明 编 · 屠振密 胡会利 审



A Course Book
of Electrochemistry



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了电化学的基本原理、方法及应用,注重物理化学与电化学的知识体系衔接,重视基本概念 的阐述,内容新颖、难易适中。全书分为四个部分,第一部分介绍电化学体系的组成以及导体和电解质溶液的 性质(第1~3章);第二部分介绍电化学热力学原理以及电极/溶液界面双电层的结构、性质和研究方法(第4、5章); 第三部分介绍电极过程动力学基本原理及研究方法(第6~9章);第四部分介绍化学电源、电镀、电解、腐蚀防护等 领域一些实际电极过程的基本原理(第10章)。

本书主要供高等院校应用化学、物理化学及相关专业作为电化学原理教材使用,也可供化学电源、表面处理、 工业电解、腐蚀防护、电分析化学、材料电化学等领域的教学、科研、技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学基础教程/高鹏,朱永明编. —北京:化学工业出版社,2013.7
高等学校教材
ISBN 978-7-122-17552-6

I. ①电… II. ①高… ②朱… III. ①电化学-教材
IV. ①0646

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第120459号

责任编辑:杜进祥
责任校对:宋夏

文字编辑:孙凤英
装帧设计:韩飞

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)
印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张13 $\frac{3}{4}$ 字数347千字 2013年9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: 30.00 元

版权所有 违者必究

电化学是一门古老的学科，但近年来发展非常迅速，不但在其传统的研究领域如化学电源、电镀、电解、腐蚀防护及电分析化学等领域快速发展，而且不断地与其他学科如生物、环境、能源、冶金、材料等形成交叉学科，掌握一定的电化学知识已经成为许多领域研究者的基本技能。本书的出发点就是全面系统地介绍电化学的基本原理、方法及应用，既能作为电化学专业学生的教科书，也能作为电化学相关领域研究者的参考书。

哈尔滨工业大学是国内最早创建电化学专业的高校之一，在电化学原理课程的教学方面有较深厚的基础。威海校区的电化学专业建立也已有十几年的历史，我们在这门课十几轮的讲授过程中，潜心研究教学方法，对于学生的认知规律和常见的疑点、难点比较了解。近年来，国外不断有内容新颖的电化学教材出版，而国内教材则更新较慢，我们认为有必要编写一本内容新颖、严谨易学的电化学原理教材，这就是本书编写的初衷。

本书在大量参考国内外最新教材、专著的基础上，根据实际教学经验，采取更有利于学生掌握的章节编排结构，由浅入深系统地阐述了电化学的基本原理，力求做到论述严谨、条理清晰、内容新颖。为了便于学习，本书对涉及的物理化学及电学基础知识均予以阐述，从最基本的化学和物理原理出发引出电化学的相关概念，使学生对基本概念有明确的认识。争取达到既适于教学，又利于学生自学的目的。

全书分为四个部分，第一部分介绍电化学体系的组成以及导体和电解质溶液的性质（第1~3章）；第二部分介绍电化学热力学原理以及电极/溶液界面双电层的结构、性质和研究方法（第4、5章）；第三部分介绍电极过程动力学基本原理及研究方法（第6~9章）；第四部分介绍化学电源、电镀、电解、腐蚀防护等领域一些实际电极过程的基本原理（第10章）。

本书第1~3章、第6~10章由高鹏编写，第4、5章由朱永明编写，全书由高鹏统稿。屠振密教授和胡会利老师逐字逐句地审阅了全部书稿，提出了许多宝贵意见，使本书增色不少。笔者对他们严谨细致的工作态度深表敬佩并致以诚挚的谢意。

本书在编写过程中得到了李宁教授、张景双教授、张翠芬教授、曹立新教授的支持与帮助，电化学专业的郭俊、王溶浩、梅艳霞等同学进行了部分电脑录入工作，化学工业出版社的编辑为本书的出版做了大量工作，在此一并表示感谢。

本书参考了A. J. Bard、郭鹤桐、查全性、C. H. Hamann等许多学者的著作，全部参考文献在书后列出，在此表示诚挚的感谢。

编写教材是一项责任重大的工作，在三年的编写过程中，笔者力争做到精益求精，但由于能力所限，疏漏和不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

高鹏 朱永明
于哈尔滨工业大学（威海）

2013年3月

第 1 章 绪论	1
1.1 电化学简介	1
1.2 电化学的历史	2
1.3 电化学研究领域的发展	3
1.4 本书结构与学习方法	4
复习题	5
第 2 章 导体和电化学体系	6
2.1 电学基础知识	6
2.1.1 电场与电势	6
2.1.2 导体及其在电场中的性质	7
2.2 电子导体的导电机理	8
2.3 离子导体的导电机理	9
2.3.1 电解质溶液	9
2.3.2 熔融电解质和离子液体	9
2.3.3 无机固体电解质	10
2.3.4 聚合物电解质	11
2.4 电化学体系	11
2.4.1 两类电化学装置	11
2.4.2 从电子导电到离子导电的转换	13
2.5 法拉第定律	14
复习题	15
第 3 章 电解质溶液	16
3.1 离子水化	16
3.1.1 电解质的分类	16
3.1.2 水的结构与水化焓	16
3.1.3 离子的水化膜	18
3.1.4 固/液界面的水化膜	19
3.2 电解质溶液的活度	20
3.2.1 活度的概念	20
3.2.2 离子的平均活度	21
3.2.3 离子强度定律	21
3.3 电迁移	22
3.3.1 电解质溶液的电导率	23
3.3.2 离子的淌度	24

3.3.3	离子迁移数	27
3.3.4	水溶液中质子的导电机制	28
3.4	扩散	29
3.4.1	Fick 第一定律	29
3.4.2	Fick 第二定律	31
3.4.3	扩散系数	32
3.5	离子氛理论	33
3.5.1	离子氛的概念	33
3.5.2	松弛效应与电泳效应	34
3.5.3	盍萨格 (Onsager) 极限公式	35
3.5.4	交流电场和强电场对电解质电导的影响	35
	复习题	36

第4章 电化学热力学 37

4.1	相间电势与可逆电池	37
4.1.1	内电势与外电势	37
4.1.2	界面电势差	38
4.1.3	电化学势与费米能级	39
4.1.4	可逆电池	40
4.2	电极电势	41
4.2.1	氢标电极电势与 Nernst 方程	41
4.2.2	氢标电极电势在计算中的应用	43
4.2.3	可逆电极	44
4.3	液体接界电势	45
4.4	离子选择性电极	47
4.4.1	膜电势	47
4.4.2	玻璃电极	48
4.4.3	其他类型的离子选择性电极	49
	复习题	50

第5章 双电层 52

5.1	双电层简介	52
5.1.1	双电层的形成	52
5.1.2	离子双层的形成条件	53
5.1.3	理想极化电极与理想不极化电极	54
5.2	双电层结构的研究方法	55
5.2.1	电毛细曲线	55
5.2.2	微分电容曲线	57
5.2.3	零电荷电势	59
5.2.4	离子表面剩余量	60
5.3	双电层结构模型的发展	61
5.3.1	Helmholtz 模型与 Gouy-Chapman 模型	61
5.3.2	Gouy-Chapman-Stern 模型	62

5.3.3	Grahame 模型与特性吸附	68
5.3.4	Bockris 模型与溶剂层的影响	71
5.4	有机活性物质在电极表面的吸附	72
5.4.1	有机物的可逆吸附	73
5.4.2	有机物的不可逆吸附	76
	复习题	76

第6章 电化学动力学概论 78

6.1	电极的极化	78
6.1.1	极化与过电势	78
6.1.2	极化曲线与三电极体系	78
6.1.3	稳态极化曲线的测量	80
6.2	不可逆电化学装置	82
6.3	电极过程与电极反应	83
6.3.1	电极过程历程分析	83
6.3.2	电极反应的特点与种类	85
6.4	电极过程的速率控制步骤	85
6.4.1	速率控制步骤	85
6.4.2	常见极化类型	87
6.4.3	电极过程的特征及研究方法	88
	复习题	89

第7章 电化学极化 90

7.1	电化学动力学理论基础	90
7.1.1	化学动力学回顾	90
7.1.2	电子转移的动态平衡与极化本质	92
7.1.3	电子转移动力学理论发展简介	94
7.2	电极动力学的 Butler-Volmer 模型	95
7.2.1	单电子反应的 Butler-Volmer 公式	95
7.2.2	传递系数	98
7.2.3	标准速率常数	99
7.2.4	交换电流密度	100
7.3	单电子反应的电化学极化	101
7.3.1	电化学极化下的 Butler-Volmer 公式	101
7.3.2	Tafel 公式	102
7.3.3	线性极化公式	103
7.4	多电子反应的电极动力学	104
7.4.1	多电子反应的 Butler-Volmer 公式	105
7.4.2	多电子反应的电化学极化	107
7.5	电极反应机理的研究	108
7.5.1	利用电化学极化曲线测量动力学参数	108
7.5.2	电极反应的级数	109
7.5.3	平衡态近似与电极反应历程分析	110

7.6 分散层对电极反应速率的影响—— ψ_1 效应	112
7.6.1 分散层电势差对电极动力学的影响	112
7.6.2 考虑了 ψ_1 电势的动力学公式	113
7.6.3 过硫酸根离子还原极化曲线分析	113
7.7 平衡电势与稳定电势	115
7.7.1 稳定电势	115
7.7.2 如何建立平衡电势	116
复习题	117

第8章 浓度极化

119

8.1 液相传质	119
8.1.1 液相传质方式	119
8.1.2 液相传质流量	120
8.1.3 支持电解质	121
8.2 扩散与扩散层	122
8.2.1 稳态扩散与非稳态扩散	122
8.2.2 扩散层	123
8.3 稳态扩散传质规律	123
8.3.1 理想稳态扩散	124
8.3.2 稳态对流扩散	125
8.4 可逆电极反应的稳态浓度极化	129
8.4.1 产物不溶	130
8.4.2 产物可溶, 且产物初始浓度为零	131
8.4.3 产物可溶, 且产物初始浓度不为零	132
8.4.4 电化学极化和浓度极化特点比较	134
8.5 电化极化与浓度极化共存时的稳态动力学规律	134
8.6 流体动力学方法简介	137
8.6.1 旋转圆盘电极	137
8.6.2 旋转环盘电极	140
8.7 电迁移对扩散层中液相传质的影响	141
8.8 表面转化步骤对电极过程的影响	143
8.8.1 表面转化步骤控制时的动力学公式	143
8.8.2 均相表面转化与液相传质共同控制时的动力学公式	144
复习题	146

第9章 基本暂态测量方法与极谱法

147

9.1 电势阶跃法	147
9.1.1 平面电极的大幅度电势阶跃	148
9.1.2 时间常数	152
9.1.3 微观面积与表观面积	155
9.1.4 球形电极的半无限扩散	156
9.1.5 微电极	158
9.1.6 准可逆和不可逆电极反应的电势阶跃	160

9.2 电流阶跃法	162
9.2.1 电流阶跃下的粒子浓度分布函数	163
9.2.2 可逆电极反应的电势-时间曲线	165
9.2.3 不可逆电极反应的电势-时间曲线	166
9.2.4 电极反应动力学参数测量方法小结	167
9.3 滴汞电极与极谱法	168
9.3.1 滴汞电极	168
9.3.2 扩散极谱电流	169
9.3.3 极谱波	171
复习题	173

第 10 章 实际电极过程 **175**

10.1 电催化概述	175
10.2 氢电极过程	176
10.2.1 氢在电极上的吸附	177
10.2.2 氢的阴极还原	178
10.2.3 氢的阳极氧化	181
10.3 氧电极过程	183
10.3.1 氧的阴极还原机理	184
10.3.2 氧在电极上的吸附	185
10.3.3 氧阴极还原的电催化剂	187
10.3.4 氧的阳极氧化机理	188
10.4 金属阴极过程	188
10.4.1 金属阴极过程基本特点	189
10.4.2 简单金属离子的阴极还原	190
10.4.3 金属配离子的阴极还原	191
10.4.4 电结晶	192
10.4.5 电解法制备金属粉末	194
10.4.6 电铸	194
10.5 金属阳极过程	195
10.5.1 正常的金属阳极溶解过程	195
10.5.2 金属的钝化	196
10.5.3 金属的自溶解	197
10.5.4 金属腐蚀与防护	200
10.5.5 金属电解加工与抛光	202
10.5.6 电池中锌电极的阳极过程	203
10.5.7 铝合金的阳极氧化	204
复习题	206

附录 标准电极电势表 (298.15K, 101.325kPa) **207**

参考文献 **210**

符号表 **211**

第1章 绪论

1.1 电化学简介

电化学是物理化学学科的一个分支。顾名思义，电化学就是从电学现象与化学现象的联系去寻找化学变化规律的学科。经典电化学的主要理论支柱是电化学热力学、界面双电层和电极过程动力学。电化学热力学适用于平衡电化学体系，电极过程动力学适用非平衡电化学体系，双电层则为二者变化的桥梁。现代电化学又将统计力学和量子力学引入电化学的理论体系，开辟了微观水平研究电化学的新领域。

因为电化学最早的研究对象是电池、电解、电镀过程，所以最初把电化学看作是研究电能与化学能相互转换的科学。但是随着研究的深入，出现了电渗析、电泳涂装、化学镀、电化学腐蚀等新的研究对象，于是将电化学的定义扩展为研究电子导体与离子导体形成的带电界面性质及其上所发生变化的科学。近年来，随着电化学理论的发展及其与各学科领域的交叉，出现了量子电化学、光电化学、固体电化学、纳米电化学等许多新的研究领域，研究方法和理论模型开始深入到分子水平，建立和发展了在分子水平上检测电化学界面的现场谱学电化学技术。可以说电化学已经发展为控制离子导体、电子导体、半导体、量子半导体、介电体的本体及界面间荷电粒子存在和移动的科学。

电化学广泛应用于化工、冶金、机械、电子、航空、航天、轻工、仪表、医学、材料、能源、环保等各工程技术领域之中，目前主要的实际应用大致分为以下几方面。

(1) 化学电源。例如锌锰电池、铅蓄电池、镉镍电池、氢镍电池、金属锂及锂离子电池、燃料电池、空气电池等。随着电器、信息、运输、通信、电力、军事等领域的发展，电池的需求量不断增长，电池工业发展迅速，其中新能源动力电池的发展引人注目。

(2) 表面处理及精饰。包括各种电镀、化学镀、阳极氧化、电泳涂装、电铸等。表面处理能为基体提供各种防护性、装饰性或功能性涂镀层（如耐磨减震镀层、热加工用镀层、导电性镀层、磁性镀层、抗高温氧化镀层、修复性镀层等），种类繁多、应用广泛。在电子信息产业微型化过程中，芯片制作、微机电系统等的的发展，都离不开电镀工艺。

(3) 金属的电解提取与精炼。如湿法冶金可通过电解法从水溶液中提取出锌、镉、锰、铬、镍、钴、铅、锡、铜等金属。此外，还可通过电解精炼来提纯铜、银、金等。还可采用电解熔融电解质制取铝、镁、钙、锂等轻金属。

(4) 电合成无机物和有机物。如规模巨大的氯碱工业（电解食盐水制取氯气和氢氧化钠）、尼龙原料己二腈的电合成（用丙烯腈为原料在铅阴极上电还原制造己二腈），以及高锰酸钾、碘仿、四乙基铅等的电合成。

(5) 电解加工。电解加工是在高电流密度下，于流动的电解液中，以被加工的金属工件作为阳极，利用阳极溶解原理进行金属加工的方法。此类电解切削、电解研磨等方法特别适用于形状复杂的零件和硬质合金材料的加工。

(6) 金属腐蚀与防护。如采用缓蚀剂、防腐涂层、电化学阴极保护与阳极钝化等方法进行金属的电化学保护, 以及腐蚀监控传感技术等。

(7) 电化学分离技术。如应用于工业生产或废水处理中的电渗析法、电凝聚法、电气浮法、电氧化法、电还原法等分离技术。电化学方法治理废水, 一般无需添加化学药品, 设备体积小, 污泥量少, 后处理极为简单, 用电还原法处理重金属废水还可回收金属。

(8) 电分析化学。电分析化学是利用物质的电化学性质进行表征和测量的分析方法。早期有库仑滴定法、电导滴定法、高频滴定法等。1922 年极谱法问世, 标志着电分析方法的发展进入了新的阶段, 极谱学创始人海洛夫斯基 (J. Heyrovsk) 因此获得了诺贝尔化学奖。近些年出现的各种溶出伏安法、微电极伏安法等分析方法不但易于实现连续自动记录分析结果, 而且还有利于对痕量物质的检测, 在工业、农业、环境保护、医药卫生等方面应用广泛。

除以上经典应用领域外, 随着科技的发展, 电化学与其他学科的联系越来越紧密, 还在不断地涌现出新的交叉学科, 应用范围也在不断扩大。

1.2 电化学的历史

电化学的历史可以从人们研究电的历史追溯。从公元前 6 世纪起直到 17 世纪为止, 人类只知道琥珀等物体经过摩擦后能吸引小物体, 也就是说只知道电的吸引现象。1629 年, 意大利学者卡比奥 (N. Cabeo) 发现, 摩擦过的琥珀把小物体吸引到它上面以后, 又把小物体排斥出去。这一现象直到一百多年后才被法国科学家杜菲 (du Fay) 所解释。1733 年, 杜菲在经过大量的实验和仔细分析后, 终于确定了电有两种这一重大发现, 他分别称之为玻璃电 (即正电) 和树脂电 (即负电), 并总结出静电作用的基本特性: 同性相斥, 异性相吸。

在 1785~1791 年间, 法国科学家库仑 (C. A. Coulomb) 共发表了七篇关于电和磁的论文, 其中头两篇就是建立著名的库仑定律的论文。在库仑定律问世半个世纪之后, 1840 年, 德国著名数学家高斯 (C. F. Gauss) 提出了著名的普遍定理 (现在通称为高斯定理), 把库仑定律提到了新的高度, 成为后来麦克斯韦方程组的基础之一。

1780 年, 意大利解剖学家伽伐尼 (A. Galvani) 发现铁制解剖刀能使铜盘里的蛙腿肌肉抽搐, 1791 年发表关于此现象的论文, 揭开了电化学研究的序幕。

1792 年, 意大利科学家伏特 (A. Volta) 开始研究伽伐尼的青蛙实验。他认为, 是金属的接触作用所产生的电流刺激了青蛙的神经, 从而引起肌肉的收缩。他还总结出两种不同的金属接触时会产生电动势, 并排出了一些金属的电动势序。1800 年, 他发明了伏特电堆, 这是历史上最神奇的发明之一。他把许多对圆形的铜片和锌片相间地叠起来, 每一对铜锌片之间放上一块用盐水浸湿的麻布片。这时只要用两条金属线分别与顶面上的锌片和底面上的铜片焊接起来, 则两金属端点就会产生几伏的电压, 如果把铜片换成银片, 则效果更好。这个伟大的成就立即引起所有物理学家的重视, 开辟了电学研究的新领域。为了纪念伏特对电学的重要贡献, 1881 年在巴黎召开的第一届国际电学会议决定, 用伏特作为电动势的单位。

伏特发明电堆当年, 尼克松 (Nicholson) 即利用它进行了电解水的尝试, 布鲁纳特利 (Brugnatelli) 也进行了电镀银的研究。此后戴维 (H. Davy) 等利用原电池进行了大量的电解工作。1833 年法拉第 (M. Faraday) 提出法拉第定律, 奠定了电化学研究的理论基础。1845 年左右, 法拉第提出了有关电化学的术语 (电极、阴离子、阳离子、阴极、阳极、电解等)。随后, 电化学理论又获得了进一步发展。1879 年, 亥姆霍兹 (Helmholtz) 提出了双电层平板电容器模型, 1887 年阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 提出了电离学说, 1889 年能斯特

(Nernst)建立了电极电势的理论,提出能斯特公式,1905年,塔菲尔(Tafel)提出了塔菲尔公式,1907年,路易斯(Lewis)提出了活度概念,1923年,巴特勒(Butler)提出了可逆电极电势理论,1933年,弗鲁姆金(Frumkin)研究了双电层对电荷移动过程的影响。

1950年以前,电化学家曾企图用热力学方法来处理一切电化学问题。1950年以后,弗鲁姆金等人的研究工作使大家广泛地认识到,必须从动力学角度来研究电流通过电极时所引起的变化,并逐步发展形成了以研究有关电极反应速率及各种因素对它的影响为主要对象的电极过程动力学。目前它已成为电化学研究的主体。

从20世纪60年代开始,进入了用量子力学和量子化学方法从微观尺度认识和研究电化学现象的新时期,形成了量子电化学这一新学科。在电极反应中电子跃迁的距离小于1nm,显然用量子理论来处理电子转移过程可以进一步接触到反应的实质。近年来,随着纳米尺寸电极的使用,在实验上真正观察到了电化学信号的量子化特征,这也给量子电化学的进一步发展带来了机遇。

目前,随着电化学理论和实验技术的不断发展,电化学已经成为各个学科研究导体和半导体表面电荷转移、能量转化、信号传递的理论基础之一,电化学的实验技术也成为研究表面物理、化学、生物学问题的重要手段。在此过程中,电化学也不断地与其他学科形成交叉学科,使电化学的研究领域大大拓宽。

1.3 电化学研究领域的发展

电化学发展非常迅速,不断与其他科学前沿领域相结合,形成了众多新的分支,如:熔盐电化学、有机电化学、生物电化学、光电化学、界面电化学、腐蚀电化学、催化电化学、高温电化学、低温电化学、凝固相和固相电化学、气相电化学、电分析化学、化学修饰电极电化学、超微电极电化学、量子电化学等。这些分支都有各自的研究领域,但又都建立在电化学基础理论之上。下面简要介绍几个新的研究领域。

(1) 光电化学。20世纪70年代以来,人们开始研究光照下半导体电极的电化学行为,并逐渐发展出一门新学科——光电化学。光电化学研究的核心是如何高效率地将太阳能转换为电能或化学能。如采用染料敏化纳米晶 TiO_2 光阳极已经取得了10%的光电转换效率。光电化学在光伏电池、光解水、传感器、光电显色材料、信息存贮材料及医用杀菌消毒等方面展示出广阔的应用前景。

(2) 生物电化学。生物电化学是在分子水平上研究生物体系荷电粒子运动过程所产生的电化学现象的科学。已经开展的研究包括生物界面电势差、生物分子电化学、生物电催化、光合作用、活组织电化学、电化学生物传感器等。生物现象的许多过程都与电化学现象有关,如生物体内的细胞膜起着电化学电极的作用,植物的光合作用和动物对食物的消化作用实质上都是按照电化学机理进行的。应用电化学方法研究生物体系的电子传递及相关过程,是揭示生命本质的较好途径。

(3) 纳米电化学。随着纳米科学和技术的不断发展,人们目前已能够借助电化学扫描探针和电化学扫描隧道显微技术实现在微区内现场监控与电化学过程有关的表面现象,如金属腐蚀、电化学沉积、分子离子吸附及组装等过程。此外,已经能够通过分子设计制备出简单的分子机械,并通过控制电势实现对分子机械的操控;还可利用特殊分子的电化学性质,设计分子开关、分子二极管等器件,实现分子器件的电化学操控。另外,纳米材料传感器体积小、速度快、剪度高、剪靠性好,由于纳米材料的量子尺寸效应和表面效应,把传感器的性能提高到了新的水平。

(4) 化学修饰电极与电化学传感器。化学修饰电极是通过物理的、化学的手段,在电极表面接上一层化学基团,建立某种微结构,以赋予电极特定的功能,从而有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现了电极功能设计。如金属卟啉类、酞菁类化学修饰电极、 C_{60} 、碳纳米管修饰电极等。修饰后的电极可以实现对特定分子、离子的高选择性检测。目前利用化学修饰电极,人们已经制备出多种电化学传感器,可以对大多数的无机离子、部分有机分子和生物活性分子进行识别。例如以葡萄糖氧化酶修饰电极为基础的葡萄糖传感器已经开始试用于糖尿病的检测和治疗监控中。

(5) 超声电化学。超声电化学利用超声能量来控制电化学反应,是声学与电化学相互交叉而发展起来的一门新兴前沿学科。它将超声辐照与电化学方法相结合,兼有两者的优点。它可以通过控制电流密度、反应温度、超声频率及功率等各种参数达到控制纳米材料的尺寸和形状的目的。在最近的几十年里,已经发展成为包括超声电解电镀、超声高分子膜电沉积、超声电有机合成、超声电化学氧化、超声电化学共聚合及最近比较热门的超声电化学发光和超声伏安法等多种技术的一种较完善的学科。

(6) 有机电化学。有机电化学是有机化学与电化学之间的一门边缘科学。主要包括有机化合物的电合成、有机高分子材料的电聚合等。化工生产是主要环境污染源之一,而有机化合物的电合成是把电子作为试剂来合成有机化合物的方法,反应洁净、产品纯度高,是“绿色化学”和“绿色合成”的一种,在很大程度上从工艺本身消除污染,保护了环境。

(7) 谱学电化学。谱学电化学是人们将光谱技术引入电化学领域的产物,它不仅具有电化学的传统优势,而且还结合了光谱实验技术的灵敏度高、检测速度快、对体系扰动小、可现场实时检测等优点。比如利用红外光谱和拉曼光谱电化学技术,可以研究电极表面分子的吸附状态随电极电势的变化情况,可以在分子水平系统地研究电化学反应的进行过程。电化学表面等离子体共振谱可以提供精确的表面厚度和介电常数信息。电化学椭圆偏振光谱也能够现场观察不同电化学条件下电极表面膜层的形成和发展过程。

总之,电化学应用领域广阔,发展空间巨大。可以期望,随着科学技术的蓬勃发展,还会有许多新领域用到电化学技术,电化学科学将会有更大的发展,为人类带来更多的便利。

1.4 本书结构与学习方法

本书以讲授电化学原理为主。电化学原理是电化学的基础理论课程,是学习电化学测量、现代电化学以及各种电化学工艺课程的基础。本书主要介绍了经典电化学的基本原理、方法与应用。全书共分四个部分:第2、3章介绍了电化学体系的组成以及导体、电解质的基本知识;第4、5章介绍了电化学热力学原理以及电极/溶液界面双电层的结构、性质和研究方法;第6~9章介绍了电极过程动力学基本原理、研究方法以及一些基本的电化学测量方法;第10章介绍了电池、电镀、电解、腐蚀防护等领域一些实际电极过程涉及的电化学理论知识。

初学者往往感到电化学的理论太抽象,难以捉摸。下面所建议的方法可供读者学习时参考。

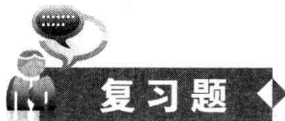
首先,在学习本课程时,应注意将电化学原理与物理化学基本原理联系起来,比如电化学反应动力学公式就是在化学反应动力学的基础上推导出来的。

其次,类比化学反应的动态平衡原理,一定要建立电极表面的交换反应概念,即一个氧化/还原电对处于平衡电势时,同时在正、逆两个方向进行且速率相等,这样才能明白极化时平衡的移动方向。再次,对电极/溶液界面结构要建立清晰的图像,要对内紧密层、外紧

密层、分散层、扩散层、边界层等概念有明确的认识。

最后,在分析各种极化时,头脑中要有反应物和产物粒子如何在电极表面液层中运动的清晰图像,比如完全浓度极化时反应物粒子源源不断地往电极表面传递,但一到电极表面就立刻参与反应了,所以表面浓度为零。

总的来说,就是要在头脑中建立物理图像,要联系实际进行思考,并努力学会运用所学理论解释实际问题。



1. 根据电化学研究领域的拓展,简述电化学定义的发展。
2. 查找国际电化学学会的网站,列举其七个分会的研究范围。
3. 解释伽伐尼实验中蛙腿肌肉抽缩现象。
4. 简述伏特电堆的工作原理。
5. 查阅资料,对电化学在某一领域的应用进展写一篇小论文。

第2章 导体和电化学体系

电化学是研究电的作用和化学作用相互关系的化学分支。此领域大部分工作涉及通过电流导致的化学变化以及通过化学反应来产生电能方面的研究。电化学体系由电子导体和离子导体组成，它的运转离不开电的传导，而电子导体与离子导体的导电机理完全不同，为了实现电子导电与离子导电的转换，两类导体的交界处就会发生有电子得失的电化学反应。本章先对电学基础知识进行简单回顾，接着介绍两类导体的基本导电机理，然后是电化学体系的组成，最后是电化学研究中最重要定律——法拉第定律。

2.1 电学基础知识

2.1.1 电场与电势

(1) 电荷与库仑定律。电是一种笼统的说法，实际上通常所说的“电”指的是电荷，它来源于原子内部。物体含有等量的两种电荷：正电荷和负电荷。由于电荷的这种平衡，物体是呈电中性的。如果两种类型的电荷不平衡，则有净电荷，我们就说物体带电，以表明其电荷的失衡或有净电荷。

就像质量一样，电荷也是粒子的基本性质。原子中电子带负电荷，质子带正电荷，大小都为 e 。元电荷 e 是自然界的重要常量之一 ($e=1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$)。虽然夸克和反夸克具有 $\pm e/3$ 或 $\pm 2e/3$ 的电荷，但很明显它们不能被单独探测到，所以不把它们电荷取为元电荷。

如果想让一个物体带电，可以通过摩擦、感应、加热、光照等方式使电子在物体间转移。粒子失去电子带正电，得到电子带负电。电子或荷电粒子的定向移动形成电流。当然，如果质子能从原子核里跑出来，物体也会带电，不过实际中很少有这样的情况发生。

实验证明，当一种电荷出现时，必然有等量的异号电荷出现；当一种电荷消失时，也必然有等量的异号电荷同时消失。例如用丝绸摩擦玻璃棒时，正电荷出现在棒上，等量的负电荷必然出现在丝绸上。在一个与外界没有电荷交换的系统内，不论发生什么样的过程，系统内一切正、负电荷的总和是保持不变的，这就是电荷守恒定律。

设两个相距 r 的点电荷具有电量 q_1 和 q_2 ，则它们之间吸引或排斥的静电力大小为：

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r r^2} (\text{N})$$

式中， $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ，表示电荷所在介质的介电常数； ϵ_0 为真空介电常数； ϵ_r 为该介质的相对介电常数。上式以法国物理学家库仑名字命名，叫做库仑定律。

(2) 电场。将带电体置于空间，其周围空间将发生电性改变（称为场的畸变），其他带电体会因此而感受到力的作用，这种发生电性改变的空间叫做电场。

电场已被证明是一种客观实在，它也具有能量、质量和动量，它以光速运动（或传播）。现代量子场论明确指出，物质存在的两种基本形式中，场比微粒更为基本。

电场的基本性质是对场中的其他电荷施有作用力，于是电荷之间通过电场相互作用。具

有电量 q 的点电荷产生的场强为：

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} (\text{N/C})$$

均匀带电球壳内部场强为零，如果带电粒子放在均匀带电球壳的内部，则它不受来自球壳的静电力作用。均匀带电球壳吸引或排斥球壳外的带电粒子，就好像全部的球壳电荷都集中在其中心一样，即其外部场强与电荷都集中球心产生的场强相同。

(3) 电势能、电势、电势差。与物体在重力场中具有重力势能一样，电荷在电场中也具有相应的电势能。当电荷的位置变动时，电场做功，电势能随之改变。我们用电场力的功作为电势能变化的量度。电势能的减少量等于电场力所做的功。电势能是一个相对量，要决定电荷在电场中某一点的电势能，必须先选择一个参考点，并设该点的电势能为零。一般这个参考点可任意选择。

在电场中，逆向施加与电场力平衡的外力把 $+1\text{C}$ 的试探电荷从零电势参考点（一般选无穷远处为零电势参考点）移到场点 A ，此过程中外力做的功定义为 A 点的电势 V_A 。当外力做功为 1J 时， $V_A = 1\text{V}$ 。或者说， A 点的电势 V_A 为把单位正电荷从场点 A 移到无穷远处电场力做的功。

试验电荷在任何静电场中移动时，电场力做的功仅与这个电荷的电量以及起点和终点位置有关，与路径无关。在电场力推动下，正电荷从电势高处向低处移动，负电荷从电势低处向高处移动。因为电场力做功电势能减少，所以，对于电子来说，电势升高，电势能降低；电势降低，电势能升高。

任意两点 A 和 B 的电势之差称为电势差，通常也称为电压。即 A 、 B 两点间的电势差等于把单位正电荷从 A 点移到 B 点电场力所做的功。应当指出，电势只有相对意义，而电势差却有绝对意义。改变所选择的零电势参考点的位置，电场中各点的电势数值将随之改变，但两点之间的电势差却与零电势参考点的选择无关。

2.1.2 导体及其在电场中的性质

能导电的物体称为导体。电化学体系离不开导体。因此，在讨论电化学体系以前，应当先了解导体的性质。

有些导体靠电子传送电流，可称之为电子导体或第一类导体。金属、石墨、半导体、高分子导电聚合物等都属于这类导体。另一类导体靠离子移动实现导电，称为离子导体或第二类导体，例如电解质溶液、熔融电解质、室温离子液体、无机固体电解质、聚合物电解质等。

导体和电介质（也称绝缘体）在电性质方面的差异是巨大的，导体有载流子——自由电子或离子，而绝缘体没有。一般金属良导体的电导率要比玻璃、塑料等电介质大 10^{20} 倍。

导体中存在可在电场作用下移动的电荷。当这些电荷受电场力作用时，会产生有规则的定向运动，形成电流。当这些电荷不做宏观的定向运动，即导体无电流时，我们说导体处于宏观的静电平衡状态。导体处于静电平衡就要求导体内的电荷不受电场力作用而移动，即导体内各处的电场强度必须为零。

从导体内部各处的场强为零这一必要条件出发，可以推论、概括出静电平衡时导体的电场和电荷分布情况：①导体是等势体，导体的表面是等势面；②导体表面任一点的场强方向都垂直于该点表面；③导体内部不带电，如果导体带电或出现感应电荷，这些电荷只能分布在导体表面；④导体表面任意处的面电荷密度均与该处的场强成正比。

2.2 电子导体的导电机理

电子导体导电机理的早期解释是自由电子理论，即认为电子在金属导体中运动时不受任何外力作用，相互之间也无作用，因此金属导体中电子的势能可以看作是常数。但实际上电子是在以导体空间点阵为周期的势场中运动，电子的势能是周期函数，因此，不能简单地看作是自由电子，于是出现了能带理论。导体的周期势场和变化都比电子平均动能小得多，按量子力学，可当作微扰来处理，因此导体中的电子可看作准自由电子，其运动规律和自由电子相似，这种理论就是准自由电子理论。下面简要介绍能带理论。

在用能带理论来解释导体、半导体和绝缘体的区别之前，我们先来了解一些相关概念。

(1) 能级。在孤立原子中，核外电子的单电子波函数称为原子轨道，每个电子对应一个原子轨道，轨道能量是量子化的，称为能级。

(2) 能带。将整个导体看作一个巨大的分子，其所含的所有原子的能量相近的原子轨道线性组合成 n 个分子轨道，由于 n 很大（约 10^{23} ），所以分子轨道的能级几乎是连续的，可以看作多个能带，每个能带有一定的能量范围，能带间有间隔，也可能有重叠。和分子中一样，按能量升高的次序，电子依次填入各个分子轨道，每个轨道中最多可以容纳两个自旋相反的电子。图 2-1 画出了金属锂、钠和镁的能带示意图。

(3) 满带、导带、空带、禁带。如果能带中填满电子，这些能带称为满带。如果能带是半充满的，即部分填有电子而未填满，则称为导带。没有电子填充的能带称为空带。两个能带之间存在没有电子可处的能量状态，这一区域称为禁带。

能带发生部分重叠的情况称为叠带。满带与空带重叠，会使满带变成导带。例如图 2-1 中镁的 3s 组合成满带，3p 组合成空带，两个能带重叠形成了一个导带。

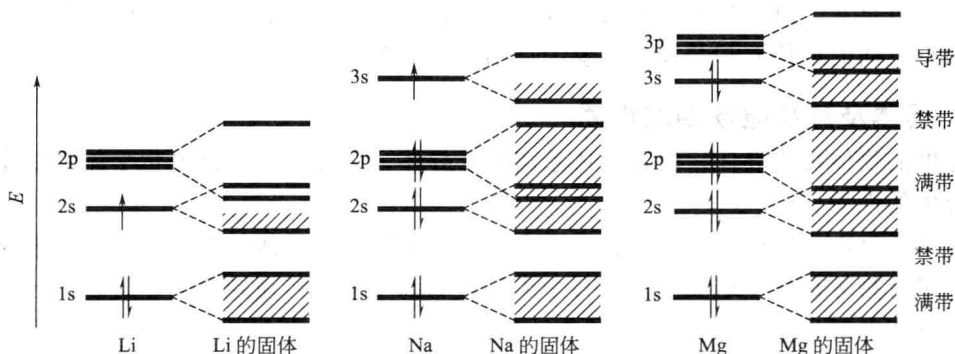


图 2-1 金属锂、钠和镁的能带示意图

电子在能带中分布的上述特点能很好地解释金属的导电现象。金属在外电场作用下，导带中的电子有可能接受电场能量改变其能量分布状态，形成净电流而导电。满带中填满电子，电子能量分布没有改变的可能，因此无法导电；而空带中没有电子，当然也不能导电。因此，导体的能带结构的特征是存在导带。绝缘体的特征是只有最高的满带和最低的空带，且它们间的禁带较宽（一般 $E_g \geq 5\text{eV}$ ，如金刚石 $E_g \approx 6\text{eV}$ ），故满带电子难以被激发到空带。而半导体的特征也是只有满带和空带，但最高满带和最低空带之间的禁带较窄（一般 $E_g < 3\text{eV}$ ，如硅 $E_g \approx 1.1\text{eV}$ ）。在较强的外场作用下（包括受热激发和光激发），部分满带电子可跃入空带，使原来的满带和空带都成为导带而导电。这种情况下起导电作用的是被激发的电子和激发后剩下的“空穴”，它们成为负的（n型）和正的（p型）载流子。这种不含