

(原著第二版)

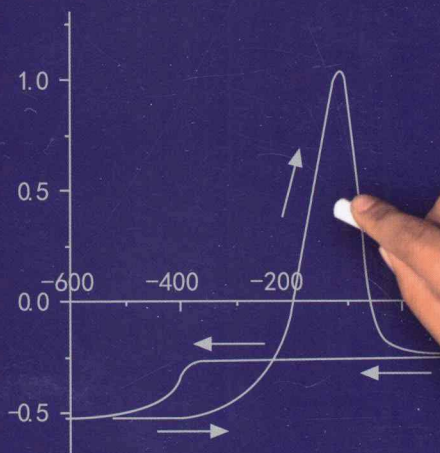
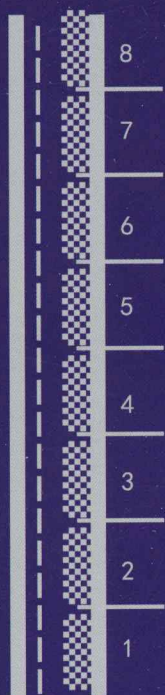
A First Course in Electrode Processes

电极过程简明教程

[英] D. 普莱彻 著

(Derek Pletcher)

肖利芬 杨汉西 译



化学工业出版社

013058944

0646.54

03

(原著第二版)

A First Course in Electrode Processes

电极过程简明教程

[英] D. 普莱彻 著

(Derek Pletcher)

肖利芬 杨汉西 译



0646.54
03



化学工业出版社



北航

C1665337

1308945

本书原为英国皇家化学会出版、英国南安普顿大学 D. Pletcher 教授著的“A First Course in Electrode Processes” (2nd ed.), 是一本电化学入门级的经典教材。书中将电极反应原理、应用技术与实验方法有机地融为一体, 化繁为简, 讲述深入浅出。内容涵盖了电极反应过程及界面现象、电子转移过程, 各种复杂的电极反应, 实验电化学, 电极反应研究技术, 燃料电池等。

本书特别适合作为电化学专业的本科生教材, 也可用作能源、材料、环境等相关领域研究人员学习电化学的入门书。

图书在版编目 (CIP) 数据

电极过程简明教程/[英] 普莱彻 (Pletcher, D.) 著;
肖利芬, 杨汉西译. —北京: 化学工业出版社, 2013. 7

书名原文: A First Course in Electrode Processes
ISBN 978-7-122-17478-9

I. ①电… II. ①普… ②肖… ③杨… III. ①电极-
电化学反应-高等学校-教材 IV. ①0646.54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 111630 号

A First Course in Electrode Processes, 2nd edition/by Derek Pletcher
ISBN 9781857558930

Copyright©2009 by The Royal Society of Chemistry. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by The Royal Society of Chemistry.

本书中文简体字版由 The Royal Society of Chemistry 授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分, 违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2012-8690

责任编辑: 李晓红
责任校对: 宋 夏

文字编辑: 王 琳
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: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 16 $\frac{1}{4}$ 字数 300 千字 2013 年 8 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: 69.00 元

版权所有 违者必究

译者前言

电化学不仅是一门基础的化学学科，而且在能源、材料、环境、生命科学等领域有着广泛的应用背景。近几十年来，电化学科学与技术一直处于快速的发展之中，不断渗透进入其他相关学科，并与之融合，形成了一系列新的学科方向。在此背景下，越来越多非专业人员需要了解或掌握电化学基本原理和方法，即使电化学专业人员也大多希望能够通过自学实现及时的知识更新。

英国南安普顿大学 D. 普莱彻 (Derek Pletcher) 教授所著的《电极过程简明教程》(第二版) 一书为满足上述需求提供了一本合适的教材。普莱彻教授不仅在工业电化学技术的研究领域成果斐然，而且长期主讲电化学基础课程，并主持电化学实验教学。他的《电极过程简明教程》(第一版) 问世以来受到广泛的好评，成为国外许多大学开设电化学课程的主要教材或参考书。本书第二版保持了第一版的结构特点，更加注重内容平衡，增添了“实验电化学”一章(第6章)，并将应用内容集中到燃料电池和有关清洁环境技术方面。总而言之，本书难能可贵之处在于：非常自然地将基本理论、应用技术与实验方法融为一体，化繁为简，讲述深入浅出。书中摒弃了繁琐的数学推导，注重结合应用实例，以较大篇幅的图示来介绍电极反应基本理论，便于初学者正确掌握电化学基本概念和实验方法。

虽然国内已有许多版本的电化学教材，但适合初学者和非专业人员的教材寥寥无几。化学工业出版社对于本书的引进无疑会弥补这一缺憾。虽然译者在翻译本书的过程中力图能够反映原著的原貌，但由于能力所限，仍不免会出现词不达意之处，在此欢迎读者批评指正。

序 言

我从事电化学教学已四十余年，这期间历经了许多电化学发展。随着电解池设计的进步和高性能器件的普及，电解技术已孕育出成熟的工业应用。与此同时，实验室仪器获得了长足的进步。在 20 世纪 60 年代中期，若不借助电子工程师的支持，完成一项电化学实验是不太寻常的事情。而今，实验仪器精密可靠，既可完成许多高级的结果处理，也可进行常规化、自动化的数据分析。这些发展不仅深化了人们对于电极反应的理解，而且使得电化学技术可能用于研究医学、材料学、工程技术以及许多化学领域中有趣的体系。这些进展势必影响着讲授这门课程的方式，无论授课对象是本科生、研究生还是熟练的科学工作者与工程师。此外，电化学对于未来的重要性已获共识。也许，人类社会面临的最大问题在于建立稳定的能源供应并施予环境最小的影响，而电化学对于解决这两类问题可以发挥重要的贡献。

虽然已有很多电化学方面的教材，但我认为适合推荐给初学者的却寥寥无几。当初次接触到一些电化学教材时，大多数初学者感到电化学是建立在复杂理论和众多公式之上的一门学科，由此影响他们理解电极反应的基本概念。因此，我写本书的目的在于让所有具备化学背景的读者都可以阅读此书，并使其成为电极过程入门的基础。在此书中，我试图重点阐述电极反应的概念与认识，只保留最基本的数学公式，而摒弃其他地方常见的数学推导细节。在可能之处，本书还引入了应用示例的讨论，最后一章列出了若干习题并附有详细的解答。我认为，课程教学应包括实践与实证。其实做到这些并不难，采用简单的电子电路、精心设计的电解池和反应体系就可以建立便宜的电化学实验，如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液、 $\text{Cu}^{2+} + 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液、硝基苯乙腈溶液、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的 Pt 电极、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液中的 Ni 电极等电化学体系。

电化学家具有优势在于他们可以直截了当地表明电化学与科学技术的许多领域相互关联、互相影响。所有化学、化工与材料学的学生都会受益于电化学的熏陶。本课程的目的是在越来越多的本科生和研究生课程中引入电化学，并使研究生了解到电解和电化学实验中展现的可能之处。

本书是《电极过程简明教程》的第二版。与 1991 年的第一版相比，本书保持了相同的结构体系，但重写了所有章节，在一些地方调整了内容平衡。第 8 章和

第9章仍试图表现从材料到技术的应用过程，因此对题目做了改变，现在这两章专门叙述燃料电池和电化学在改善环境方面的应用，反映未来的主要前进方向。此外新加入第6章，讨论有关实验方面的内容。

一如既往，我要感谢我的夫人 Gill 对于本书的巨大贡献。她的热情与支持对于我的所有教学活动都是至关重要的。在本书出版过程中，她发挥了特殊的作用，利用她编辑电化学原稿的经验排除了语法错误、专业符号和术语的误用。

D. 普莱彻

符 号 表

表中列出的是本书中使用的一些符号的意义及其常用单位。

a	溶液组分的活度	—
	微电极的半径	μm
A	电极面积	cm^2
c	溶液组分的浓度	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
C	界面电容	$\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
D	扩散系数	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
E	相对于参比电极的实验电势	V
E_{e}	相对于参比电极的平衡电势	V
E_{e}^0	相对于参比电极的表观电势 (当 $c_{\text{O}} = c_{\text{R}}$ 时氧化还原电对的平衡电势)	V
E_{cell}	电池电压, 即 $E_{\text{c}} - E_{\text{a}}$	V
$E_{1/2}$	半波电势, 即 $I = 0.5 I_{\text{L}}$ 处的电势	V
f	旋转电极或 AC 信号频率	s^{-1}
F	法拉第常数	$96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG	反应的吉布斯 (Gibbs) 自由能变化	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
I	电流	A
I_{L}	极限电流	A
I_0	交换电流	A
j	实验电流密度	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_{L}	极限电流密度	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
j_0	交换电流密度	$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$
J	物质流量	$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
k	化学反应速率常数	s^{-1}
	分子气体常数	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
k_{a}	任意电势下的阳极反应速率常数	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{c}	任意电势下的阴极反应速率常数	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
k_{m}	质量传递系数	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

k_s	电子转移反应的标准速率常数（氧化反应和还原反应在表观电势下的速率常数）	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
K	平衡常数	—
m	反应物的物质的量	mol
M	摩尔质量	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
n	电极反应中涉及的电子数	—
N	RRDE（旋转环盘电极）的捕集系数	—
q	电荷面密度	$\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
Q	电量	C
r	离子半径	cm
R	电阻	Ω
	气体常数	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
R_u	工作电极和参比电极毛细管管口之间的未补偿电阻	Ω
S	两电极之间的间距	cm
t	实验进行时间	s
T	温度	K
v	电解质溶液流速	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
N	电势扫描速度	$\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$
V	体积	cm^3
V_{cell}	电解池/化学电池电压	V
x	距电极表面的垂直距离	cm
z	离子所带的电荷数	—
Z	阻抗	Ω
α	传递系数	—
δ	电极表面传质层厚度	cm
ε	介电常数	—
ϕ	电量（电流）效率分数	—
ϕ_M	电极表面绝对电势	V
ϕ_S	电极表面附近溶液中的绝对电势	V
γ	活度系数	—
	或表面张力	$\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$
η	超电势	V
	黏度	$\text{Pa} \cdot \text{s}$
κ	电导率	$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$

λ	重组能	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ν	动力学黏度	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
θ	吸附质表面覆盖度	—
ρ	密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	溶液中的体电荷密度	$\text{C} \cdot \text{cm}^{-3}$
$\tau_{1/2}$	中间产物半衰期	s
ω	RDE（旋转圆盘电极）的角速度	$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$

下标：“a”和“c”分别表示阳极和阴极反应；“i”表示某组分，“O”和“R”分别表示氧化组分和还原组分。

单位前缀：k = 千 (10^3)；m = 毫 (10^{-3})； μ = 微 (10^{-6})；n = 纳 (10^{-9})；p = 皮 (10^{-12})。

习惯用法

本书中规定阳极电流（氧化电流）为正电流，阴极电流（还原电流）为负电流。

因此，电极电势变正将增大氧化反应的驱动力，电极电势变负将增大还原反应的驱动力。

目 录

译者前言

序言

符号表

第 1 章 电极反应简介	1
1.1 引言	1
1.2 电解池	4
1.3 简单电子转移反应	7
1.3.1 平衡电势	7
1.3.2 其他电势	11
1.4 传质过程	16
1.4.1 仅考虑扩散时的情形	18
1.4.2 对流-扩散时的情况	22
1.5 电子转移与传质的共同作用	25
1.6 可逆与不可逆电极反应比较	27
1.7 吸附	28
1.7.1 研究吸附的方法	29
1.7.2 为什么关注吸附?	30
1.8 耦合化学反应	31
1.9 新相的生成与生长	34
1.10 多电子转移	36
1.11 结语	36
扩展读物	36
第 2 章 构成界面的两相	38
2.1 引言	38
2.2 金属	38
2.2.1 体相结构和性质	38

2.2.2	表面结构	40
2.3	电解质溶液	43
2.3.1	溶剂	43
2.3.2	支持电解质	45
2.3.3	反应物、中间产物和产物	49
2.4	离子渗透膜	56
	扩展读物	58
第3章	电极/溶液界面	59
3.1	引言	59
3.2	双电层模型	60
3.3	有机分子的吸附	65
3.4	双电层结构对电化学测量的影响	68
3.4.1	充电电流	68
3.4.2	电极反应动力学	68
3.5	结语	69
	扩展读物	70
第4章	电子转移过程的深度审视	71
4.1	引言	71
4.2	表观电势	72
4.3	电子转移动力学	73
4.3.1	预备知识	73
4.3.2	绝对速度理论	74
4.3.3	电子转移的能级波动模型	78
4.4	若干实验结果	81
4.5	生物分子中的电子转移	83
4.6	双电层对动力学参数的影响	85
	扩展读物	86
第5章	复杂电极反应	87
5.1	引言	87
5.2	多电子转移反应	88

5.3	氢的析出与氧化反应	90
5.3.1	反应机理 (I) 或 (II) —— 反应 (A) 为速度控制步骤	92
5.3.2	反应机理 (I) —— 反应 (B) 为速度控制步骤	93
5.3.3	反应机理 (II) —— 反应 (C) 为速度控制步骤	94
5.4	氧析出和氧还原	97
5.5	其他反应	99
5.6	电催化	100
	扩展读物	103

第 6 章 实验电化学 104

6.1	引言	104
6.2	应当注意的问题	104
6.2.1	IR 降	104
6.2.2	双电层充电电流	105
6.2.3	电噪声	107
6.2.4	传质模式	108
6.2.5	溶液污染	108
6.2.6	可重现的电极表面	109
6.3	仪器装置	111
6.4	电化学池的组成	111
6.4.1	工作电极	111
6.4.2	对电极	113
6.4.3	参比电极	114
6.4.4	电解质溶液	117
6.4.5	隔膜和离子渗透膜	117
6.5	电解池设计	118
6.6	控制了什么?	122
	扩展读物	124

第 7 章 研究电极反应的技术 126

7.1	引言	126
7.2	稳态技术	127
7.2.1	电解/电量分析	127

7.2.2	稳态下电流密度-电势关系	129
7.2.3	旋转圆盘电极 (RDE)	130
7.2.4	旋转环盘电极 (RRDE)	143
7.3	非稳态技术	145
7.3.1	电势阶跃实验	145
7.3.2	循环伏安法	153
7.3.3	交流阻抗法	173
7.4	微电极	176
7.4.1	稳态实验	177
7.4.2	非稳态实验	178
7.5	光谱电化学	178
	扩展读物	181
第 8 章	燃料电池	183
8.1	引言	183
8.2	什么是燃料电池?	183
8.3	燃料电池类型	186
8.3.1	磷酸型燃料电池	186
8.3.2	碱性燃料电池	188
8.3.3	聚合物电解质膜燃料电池	189
8.3.4	熔融碳酸盐燃料电池	189
8.3.5	固体氧化物燃料电池	190
8.4	H ₂ /O ₂ PEM 燃料电池	191
8.4.1	固体聚合物电解质 (膜)	192
8.4.2	阴极催化剂	194
8.4.3	阳极催化剂	195
8.4.4	膜电极组件	195
8.4.5	双极板	196
8.4.6	燃料电池堆	197
8.4.7	重温相关的电化学	198
8.4.8	PEM 燃料电池的性能	200
8.4.9	商业发展	201

扩展读物	203
第 9 章 在改善环境方面的应用	204
9.1 引言	204
9.2 电解水	205
9.3 生成纯净水	208
9.4 精细化学品的生产	211
9.5 清除废水中的金属离子	214
扩展读物	220
第 10 章 习题与答案	221
10.1 习题	221
10.2 答案	231

第1章

电极反应简介

1.1 引言

电极反应是一类涉及界面电荷转移的化学反应，最常见的是在导电固体与邻近液相之间的电子转移。在导电固体（电极）与对电极之间外加一定电势时，电极/溶液之间势必产生电压梯度，从而驱动电子跨越界面，实现两相间的跃迁。

基于电极反应的应用技术多种多样（表 1.1），其中许多技术用于促使环境更加健康与清洁。随着洁净水的需求、二氧化碳的减排、资源的高效利用等不断增长的压力，这些技术愈发显得重要。同时，电极反应也是许多自然现象产生的原因。此外，实验室电化学技术也是适合多种化学体系的研究方法，广泛用于化学合成、生物学、材料学、器件制造、能量转换与工程等诸方面的研究。

表 1.1 电极反应的若干应用

无机与有机化学品的制备
金属的萃取、精炼与循环利用
原电池（一次电池）与二次电池
燃料电池
金属、氧化物、半导体与涂料镀层的沉积
机械部件的制造——电化学加工与电铸造
电子器件的制造
化学品的纯化与提取
工艺液流的调节与利用
污水处理
自来水纯化
废弃物处理
使腐蚀降至最低
实验室分析方法
传感器——医院与环境监测

一个简单的电极反应仅涉及惰性金属电极与溶液离子或分子之间的电子转移。

对阳极过程而言，电子从液相跃迁至电极上，同时溶液中的电活性组分发生氧化反应，即



反之，阴极过程则是电子以相反方向流入电极，溶液中的电活性组分发生还原反应，即



显然，只有当电活性组分处于电极表面的分子距离时，此类电子转移反应才可能发生（也许在反应组分与表面之间必须成键）。因此，即使这些简单的电极反应，反应物至产物的转化也必定为多步反应过程，除了电荷转移步骤外还应包括反应物向表面的传输以及反应产物的移走。

从反应物 A 到产物 B 的整个转化过程至少涉及 3 步反应：



从本体溶液中的反应物到液相产物的转化速度总是由上述 3 步中最慢的步骤决定。因此，为了深入了解电极反应，人们必须首先考虑电子转移与质量传输的物理化学过程，以及这两类过程之间的相互联系。这方面内容将在本章的后节中讨论。

首先必须强调绝大多数电极反应远较上述过程复杂。这一点可从表 1.2 示例的阴极反应和阳极反应中看出。

表 1.2 在实验室和电化学技术中具有典型意义的若干电极反应

阴极反应	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \tag{1.6}$
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \tag{1.7}$
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \tag{1.8}$
	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} \tag{1.9}$
	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \tag{1.10}$
	$2\text{CH}_2=\text{CHCN} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \tag{1.11}$

续表

阳极反应	$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	(1.12)
	$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^+$	(1.13)
	$\text{Ce}^{3+} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{4+}$	(1.14)
	$\text{Fe} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	(1.15)
	$2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$	(1.16)
	$2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2$	(1.17)
	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - \text{e}^- \longrightarrow \text{NiO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	(1.18)
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} - 4\text{e}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)_2 + 4\text{H}^+$	(1.19)
	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 6\text{e}^- \longrightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+$	(1.20)

注：表中反应包括从单电子转移过程到多电子转移并涉及化学键重组的反应体系。

仔细观察表 1.2 中的反应，除了电子转移和传质步骤外还应包括以下一些其他的或许是很重要的步骤。

(1) 吸附 最简单的模型所构想出的图像为，电子转移发生在反应粒子“碰撞”到电极表面之时。对于许多电极反应而言，很可能在反应物（和/或产物）与电极表面之间存在着化学相互作用，即发生了吸附。这种相互作用可以具有不同的强度，以静电方式（在溶液中的离子或偶极与荷电电极表面之间）或以共价键方式作用。如式(1.6) 或式(1.7) 所示的反应，氢析出反应就是涉及吸附氢原子为中间产物的经典示例。

(2) 化学反应 一般而言，电子转移的初始产物在电极反应环境下是不稳定的，反应物向产物的转化涉及化学反应。因此，式(1.6)、式(1.7)、式(1.10)~式(1.13) 与式(1.16)~式(1.20) 所示的反应均涉及化学键的形成与断裂。这类化学反应可以是溶液中的均相反应，如中间产物生成后即脱离电极；也可能为异相反应，生成的中间产物吸附在电极表面。前者如式(1.19) 所示的反应，反应涉及阳离子中间产物（甲苯自由基阳离子与苯阳离子），两者均可与亲核的甲醇溶剂反应而溶解。相比之下，在式(1.6) 所示的反应中，吸附 H 原子相互结合生成 H—H 键。

(3) 新相生成 有些电极反应涉及新相的形成，如式(1.9) 所示的反应中金属晶格的产生、式(1.16) 所示的反应中氧化物的出现、式(1.10) 与式(1.18) 所示的反应中两种固相之间的转化，或如式(1.6)、式(1.7) 与式(1.18) 所示的反应中气相的产生。电极反应的特性取决于新相的性质（例如是否导电）以及新相的成核条件与生长方式。

(4) 多电子转移 表 1.2 中的许多反应涉及多个电子的转移。绝大多数情况